

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM ROZKLADU TĚKAVÝCH UHLOVODÍKŮ V
NEROVNOVÁŽNÉM PLAZMATU
POVRCHOVÉHO VÝBOJE ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JANA VYHNALÍKOVÁ

BRNO 2008

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM ROZKLADU TĚKAVÝCH UHLOVODÍKŮ V
NEROVNOVÁŽNÉM PLAZMATU

POVRCHOVÉHO VÝBOJE ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU

STUDY OF VOLATILE HYDROCARBON DECOMPOSITION IN NON-THERMAL PLASMA
OF SURFACE DISCHARGE AT ATMOSPHERIC PRESSURE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JANA VYHNALÍKOVÁ

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0148/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav fyzikální a spotřební chemie

Student(ka)

Vyhnalíková Jana

Studijní program

Spotřební chemie (M2806)

Studijní obor

Spotřební chemie (2806T002)

Vedoucí diplomové práce

Ing. Zdenka Stará, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce

Název diplomové práce:

Studium rozkladu těkavých uhlovodíků v nerovnovážném plazmatu
povrchového výboje za atmosférického tlaku

Zadání diplomové práce:

- seznámení se s principem povrchového výboje a experimentálním zařízením
- seznámení s používanými analytickými metodami
- studium produktů rozkladu alifatických a aromatických těkavých uhlovodíků
- vliv podmínek výboje a složení směsi nosných plynů, zejména vliv koncentrace kyslíku

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Jana Vyhnalíková
student(ka)

Ing. Zdenka Stará, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

SOUHRN

Cílem této diplomové práce bylo studium povrchového plazmatického výboje a jeho možné aplikace v oblasti rozkladu těkavých organických látek (VOC). Úvodem se práce zabývá problematikou těkavých organických látek, vymezením pojmu VOC a shrnutím nejdůležitějších zdrojů emisí VOC a možných technik pro jejich eliminaci. Práce upozorňuje na důležité negativní vlivy VOC jak na lidský organismus, tak na celé životní prostředí.

Problematika povrchového výboje a jeho možné aplikace v různých oborech je známa teprve pár let, proto bylo prvním důležitým úkolem sestavení vlastního reaktoru. Plazmový reaktor se skládal z elektrody, která byla tvořena řadou kovových pásků vzájemně oddělených dielektrickou vrstvou. Na povrchu elektrody byl distribuován a regulován výboj. Z důvodů technických omezení byl celý experiment limitován dobou 1 minuty.

Experimentální část je zaměřena na popis reaktoru pro povrchový výboj a ostatních prvků aparatury, ve které byl prováděn rozklad VOC. Jako nosný plyn byl použit dusík, který se před vstupem do reaktoru míchal se vzduchem. Látky vzniklé rozkladem byly odebírány pro následnou analýzu.

Produkty rozkladu byly zachyceny na SPME vlákna nebo sorpční trubičky. Analýza produktů probíhala v plynovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem. Produkty rozkladu, se také analyzovaly pomocí přístroje Testo 350 M/XL. Přístroj poskytl informace o koncentracích malých molekul CO, H₂, NO, NO₂, C_xH_y.

Jako modelové látky byly použity hexan, cyklohexan a xylen. Analýzou v GC-MS se získal přehled produktů rozkladu hexanu, cyklohexanu a xylenu. Produkty rozkladu byly především různé alkoholy, ketony, aldehydy a sloučeniny benzenu. Přístrojem Testo 350 M/XL nebyla prokázána přítomnost C_xH_y, pouze velkého množství NO₂. Práce se dále zaměřuje na možné vlivy, které by mohly ovlivnit rozklad látek, jako především velikost výkonu nebo vliv změny průtoku kyslíku. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se výkonem klesá účinnost rozkladu. Účinnost rozkladu hexanu byla při nejmenším výkonu 87 %.

Poslední část práce se zabývá diagnostikou plazmatu generovaného ve formě povrchového výboje. Záření vystupující z plazmatu bylo vyhodnoceno pomocí optické emisní spektroskopie. Touto metodou lze stanovit některé důležité parametry výboje, např. vibrační a rotační teplotu. Hodnota rotační teploty byla stanovena na 840±80 K a vibrační teplota na 1880±140 K.

Zjištěné výsledky lze použít jako základ pro další, rozšířené studium rozkladu VOC v povrchovém výboji.

KLÍČOVÁ SLOVA: povrchový výboj, VOC, GC-MS, optická emisní spektroskopie

SUMMARY

The main goal of this thesis was to study plasma generated by surface discharge and its application in volatile organic compound destruction. Introduction of this thesis deals with the issue of volatile organic compound. The term of volatile organic compound was defined and explained. Summary of the most important sources of volatile organic compound emissions and possible technics for their elimination was presented. This thesis drew attention on negative aspects of volatile organic compounds on human organism and on the whole environment.

The problems of surface discharge and its possible application in various branches are known only few years therefore construction of plasma reactor itself was the first independent step of this work. The plasma reactor was consisted of electrode, which was created from the series of metal stripes each other separated by dielectric barrier. On the surface of the electrode, discharge was regulated and distributed. For the reason of technical limits experiment time was limited up to one minute.

The experimental part describes reactor for surface discharge and other parts of apparatus in which degradation volatile organic compound was carried out. Nitrogen was used as carrier gas and it was mixed with air before entering into the reactor. Samples of compounds after degradation process were taken from reactor for the subsequent analysis.

Analysis of the products proceeded in a gas chromatogram linked to mass spectrometer. The decomposition products were adsorbed in the SPME filaments or in sorption tubes. The decomposition products were analysed also through the mean of Testo 350 M/XL. This apparatus provided the information on the concentration of small molecules such as CO, H₂, NO, NO₂ and C_xH_y.

Hexane, cyclohexane and xylene were used as VOC examples. Analysis of GC-MS showed decomposition products of hexane, cyclohexane and xylene. The decomposition products were especially various alcohols, ketones, aldehydes and benzene compounds. The apparatus Testo 350 M/XL was unable to detect any C_xH_y, only large quantity of NO₂. This thesis was further focused on possible factors which could have an influence on degradation of compounds, for example input power or different flow of oxygen. It was found that increasing power declined the removal efficiency. The maximum removal efficiency was 87 % for degradation of hexane at the lowest input power.

Next part of this thesis was focused on diagnostics of plasma generated in the surface discharge form. The optical emission spectroscopy has been chosen as the best method for plasma characterisation. By this method, various important discharge parameters can be determined, e.g. vibration and rotation temperature. The obtained numeric value of rotation temperature was 840±80 K and vibration temperature was 1880±140 K.

The obtained results may be used as a fundament for further study of VOC decomposition in surface discharge.

KEYWORDS: surface discharge, VOC (volatile organic compound), GC-MS, optical emission spectroscopy

VYHNALÍKOVÁ, J. *Studium rozkladu těkavých uhlovodíků v nerovnovážném plazmatu povrchového výboje za atmosférického tlaku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 53 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že diplomová práce byla vypracována samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Chemické fakulty VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis diplomanta

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěla upřímně poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Zdence Staré, Ph.D. za vedení a cenné rady, dále pak doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za trpělivost a poskytnutí pomoci při řešení dílčích úkolů.

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	PLAZMA A JEHO DEFINICE.....	9
2.1.1	<i>Základy plazmatu</i>	9
2.1.2	<i>Vznik a procesy v plazmatu</i>	9
2.1.3	<i>Druhy plazmatu</i>	10
2.1.4	<i>Elektrické výboje a jejich druhy</i>	11
2.1.5	<i>Povrchový výboj</i>	12
2.2	TĚKAVÉ ORGANICKÉ LÁTKY A PLAZMA.....	13
2.2.1	<i>Definice těkavých organických látek.....</i>	13
2.2.2	<i>Fyziologické působení VOC</i>	14
2.2.3	<i>Dostupné metody eliminace VOC</i>	14
2.2.4	<i>Interakce VOC s plazmatem.....</i>	14
2.2.5	<i>Vlastnosti použitých látek (toluen, hexan, cyklohexan).....</i>	15
2.3	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE VE SPOJENÍ S PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ (GC/MS) .	15
2.4	OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	22
3.1	USPOŘÁDÁNÍ APARATURY.....	22
3.2	REAKTOR PRO POVRCHOVÝ VÝBOJ	22
3.3	PŘÍSTROJE POUŽITÉ PRO ANALÝZU VZNIKLÝCH PRODUKTŮ	23
3.3.1	<i>Testo 350 M/XL</i>	24
3.3.2	<i>Plynový chromatograf ve spojení s hmotnostním spektrometrem.....</i>	24
3.3.3	<i>Optický spektrometr</i>	25
3.4	EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY	26
3.5	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A POMŮCKY	27
3.5.1	<i>Chemikálie a plyny.....</i>	27
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	28
4.1	KALIBRACE ÚBYTKU STUDOVANÉ LÁTKY	28
4.2	ANALÝZA PRODUKTŮ POMOCÍ PŘÍSTROJE TESTO 350 M/XL	29
4.3	ANALÝZA PRODUKTŮ POMOCÍ GC/MS.....	31
4.3.1	<i>Analýza pomocí sorpčních trubiček</i>	31
4.3.2	<i>Analýza pomocí SPME – rozbor studovaných látek.....</i>	34
4.3.3	<i>Analýza pomocí SPME – závislost na výkonu.....</i>	37
4.3.4	<i>Analýza pomocí SPME – závislost rozkladu látek při změně proudu kyslíku</i>	39
4.4	DIAGNOSTIKA PLAZMATU	43
4.4.1	<i>Vibrační teplota.....</i>	44
4.4.2	<i>Rotační teplota</i>	45
4.5	DIAGNOSTIKA PLAZMATU ZA PŘÍTOMNOSTI LÁTEK ZÍSKANÝCH ROZKLADEM VOC	46
4.5.1	<i>Identifikace spekter</i>	46

	<i>4.5.2 Určení vibrační a rotační teploty při měření s VOC.....</i>	<i>47</i>
5	ZÁVĚR	49
6	LITERATURA.....	51
7	POUŽITÉ SYMBOLY	52
8	SEZNAM PŘÍLOH.....	53

1 ÚVOD

V dnešní době zaujímají těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds, zkráceně VOC) přední místa v problematice ochrany životního prostředí. VOC znamenají velkou hrozbu pro životní prostředí a následně i pro organismy. Některé jsou sami o sobě velmi toxické (popř. karcinogenní), ale také se tyto látky zúčastňují některých nežádoucích procesů v atmosféře, a tím napomáhají k celkovému zhoršení stavu životního prostředí. Vzhledem k tomu, že těkavé látky jsou rozšířené ve většině průmyslových odvětví a jejich náhrada za méně nebezpečné látky je problematická a dosti náročná, hledají se v dnešní době především metody, které by vedli k jejich jednoduchému a nenáročnému odstraňování z ovzduší. Díky tomuto hledání se dnes do popředí vedle klasických technik (adsorpce, absorpce, tepelná oxidace, atd.) dostávají právě plazmové techniky.

Použitím plazmových technik by mělo být dosaženo vyšší účinnosti rozkladu, nižší spotřeby energie, aj. Dosavadní experimenty potvrzují možnost degradace VOC až na malé molekuly (CO_2 , oxidy dusíku a H_2O) při optimálním nastavení výboje. Většinou však vznikají i nežádoucí produkty jako oxid uhelnatý, ozon, uhlovodíky a jejich deriváty (podle typu rozkládané látky).

Předmětem této diplomové práce je studium povrchového plazmatického výboje a jeho možné aplikace v oblasti rozkladu těkavých organických látek. Povrchový výboj je velmi mladou a rychle se rozvíjející metodou generace plazmatu. Nabízí celou řadu možností průmyslového využití. Povrchový výboj při atmosférickém tlaku je jednoduchým a finančně nenáročným způsobem generace netermálního plazmatu. Cílem této diplomové práce je na modelových látkách zkoumat rozklad v atmosférickém výboji.

Pro tuto práci byly jako modelové látky zvoleny hexan, cyklohexan a xylen. Hexan je zástupcem alifatických uhlovodíků, cyklohexan je alifatický cyklický uhlovodík a xylen se řadí do skupiny aromatických sloučenin.

Vzhledem k použití poměrně nového zařízení se práce zaměřila především na studium reakčních produktů pomocí GC-MS a přístroje Testo 350 M/XL. Následná diagnostika vlastního výboje pomocí optické emisní spektroskopie stanovila několik základních parametrů jako vibrační a rotační teplota. Tento přehled získaných údajů by měl dále sloužit k rozšířenému studiu povrchového výboje v budoucím výzkumu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma a jeho definice

2.1.1 Základy plazmatu

Plazma je soubor nabitých i neutrálních částic v různých kvantových stavech, o kterém platí, že jeho prostorový náboj je přibližně roven nule (tuto vlastnost označujeme jako kvazineutralita). Částicemi se v této definici rozumí nejen elementární částice, jako jsou např. elektrony, ale také ionty, neutrální atomy, molekuly. Rozlišujeme plazma *izotermické*, pro které platí, že všechny typy částic mají stejnou teplotu, a *neizotermické*, ve kterém teplota elektronů převažuje nad teplotou ostatních typů částic. Vznik jednoho nebo druhého druhu závisí především na způsobu, jakým byla plazmatu dodávána energie. Izotermicita bývá obvykle spojena s vysokou teplotou plazmatu, není to ale podmínkou. Platí však, že neizotermické plazma v přírodě samovolně zaniká, musí se tedy udržovat uměle [4].

O plazmatu se často hovoří jako o čtvrtém skupenství hmoty. A je to oprávněné, protože vlastnosti plazmatu jsou velmi odlišné od vlastností plynů a kapalin. Především zde hraje roli přítomnost volných nosičů náboje, které mohou reagovat na elektrická a magnetická pole, a vzájemná interakce nábojů vede ke vzniku globálních kolektivních polí. Chování plazmatu je tak především ovlivněno elektrickými a magnetickými poli.

Ve vesmíru je 99 % veškeré hmoty ionizováno a nachází se ve formě plazmatu. Plazmatem je tvořeno nitro i obálky hvězd, mlhoviny, výtrysky, atd. Na Zemi se s plazmatem setkáme v kanálech blesků, v ionosféře, v podobě slunečního větru, který neustále atakuje magnetické pole Země, a samozřejmě plazma nalezneme v laboratořích výzkumných ústavů [3].

Plazma je charakteristické lineárními a plošnými útvary – **plazmová vlákna** neboli **pinče** a **proudové vrstvy** neboli **pinčové stěny**. V plazmatu dochází k takzvaným **driftům** – pohybům částic kolmo na magnetická i další silová pole. Plazmatem se může šířit ohromné množství nejruznějších vln – od magnetoakustických vln, které jsou analogií zvukových vln v plynech, až po elektromagnetické vlny mnoha různých módů. V plazmatu dochází k celé řadě nestabilit, které mají za následek například krátkodobé vyzáření značného množství energie doprovázené vznikem některých charakteristických struktur. K plazmatu neodmyslitelně patří vyzařování (rekombinační, brzdné a synchrotronní), vytváření elektrických dvojvrstev, urychlování nabitých částic na značné energie, magnetohydrodynamické dynamo produkující magnetické pole uvnitř slunce a planet a mnoho dalších zajímavých jevů.

Člověk dnes snadno dokáže vytvořit plazma i v laboratoři. Nejtypičtější příklady lišící se dobou života generovaných částic jsou [7]:

- laserové plazma – doba života: $10^{-12} \div 10^{-9}$ s
- pulsní plazma – doba života: $10^{-9} \div 10^{-6}$ s
- tokamak – doba života: 1 s
- studené plazma – doba života: hodiny, dny, roky

2.1.2 Vznik a procesy v plazmatu

Vznik plazmatu je možný v podstatě dvěma základními mechanismy. První možností je zahřívání, ať již chemickou cestou (oxidací – hořením, termojadernou syntézou) nebo smršťováním objektu (gravitací nebo elektromagnetickým polem, je-li plynné prostředí vodivé). Druhou možnost pak představují nejruznější elektrické výboje. V tomto případě je

základním mechanismem vzniku elektrického výboje, a tedy i samotného plazmatu, interakce nabitých částic s elektrickým polem. Nabité částice získávají od elektrického pole stejnou energii, která je transformována do jejich kinetické energie. Těžké částice, ionty, jsou urychlovány jen málo, lehké elektrony jsou urychlovány silně, a díky tomu mohou snadno interagovat s ostatními částicemi v prostředí. Pravděpodobnost jednotlivých typů interakcí je vyjádřena pomocí tzv. účinného průřezu (rozměrem je metr čtvereční) a v plazmatických aplikacích se často uvádí v násobcích πa_0^2 , kde a_0 je Bohrov poloměr ($a_0 = 0,592 \text{ \AA}$). Účinný průřez (značený σ) je konstantou úměrnosti v rovnici

$$dI = -N\sigma dx \quad (1)$$

kde dI je počet částic reagujících na délce dx , N je koncentrace terčkových center v látce a I je proud nalétávajících částic ($\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) [2].

Elementární procesy v plazmatu můžeme rozdělit na pět hlavních typů:

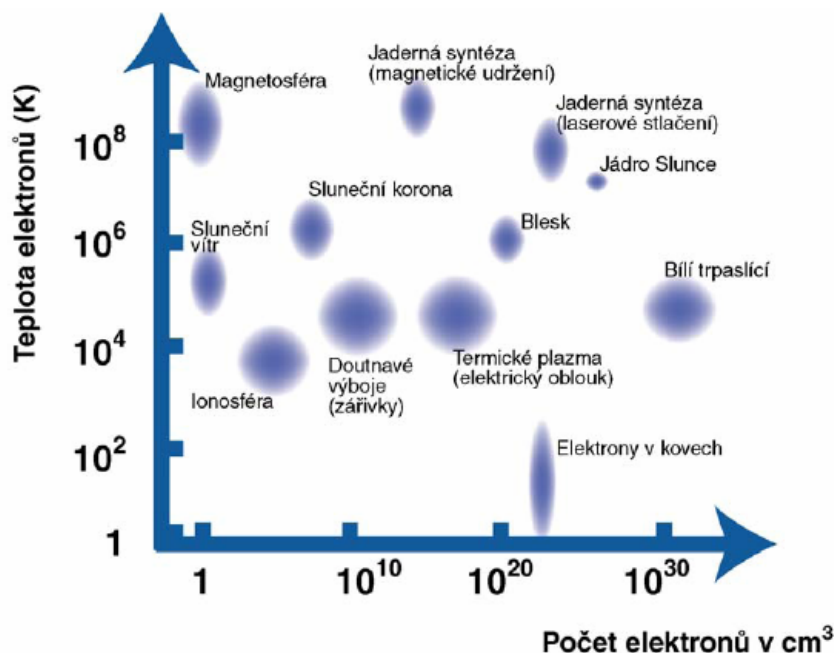
- 1) *Ionizace molekul* – můžeme rozdělit do několika dalších typů. Nejvíce používané jsou ionizace elektronem, ionizace molekulou, ionizace fotonem a termická ionizace.
- 2) *Disociace molekul* – existuje více typů disociace molekul, například: asociativní rekombinace a asociativní ionizace. Oba procesy mohou probíhat s elektronem nebo s molekulou jako s druhým reaktantem.
- 3) *Vznik a zánik negativních iontů* – existují stabilní záporné ionty, které vznikají dodáním energie.
- 4) *Rekombinace molekul* – k rekombinaci iontů dochází buď na stěnách, kam ionty samovolně difundují a kde buď získají, nebo ztratí elektron, nebo v objemu. V objemu dochází k rekombinaci iont-iontové a iont-elektronové.
- 5) *Iont-molekulové reakce* – k popisu těchto reakcí se používá rychlostní konstanta reakce a dělí se na bimolekulární a ternární.

2.1.3 Druhy plazmatu

Různé typy plazmatu se odlišují podle toho, zdali se nachází nebo nenachází v teplotní rovnováze. V případě teplotní rovnováhy (rovnovážné plazma) mají všechny částice stejnou teplotu, tedy i energii. Typickým příkladem rovnovážného plazmatu jsou nitra hvězd. V případě nerovnovážného plazmatu hovoříme zvláště o teplotě elektronů a teplotě těžkých částic (molekul, atomů, iontů).

Plazma je možné vytvořit z plynného prostředí zahříváním, elektrickým polem nebo elektromagnetickými vlnami. Ve všech případech je výsledkem rychlejší pohyb částic plynu – atomů a molekul, u kterých se zároveň zvyšuje jejich vnitřní rotační a vibrační energie. Díky narůstajícím srážkám mezi těmito částicemi dochází k disociaci molekul a ionizaci atomů, tedy ke vzniku volných nosičů náboje lehkých elektronů a těžších iontů.

Podle způsobu vytvoření se plazma může nacházet v širokém spektru stavů, od extrémně nerovnovážného po téměř kompletně teplotně rovnovážné (viz Obr. 1).



Obr. 1 Různé typy plazmatu podle koncentrace a teploty elektronů.

Pro technické využití má velký význam nerovnovážné plazma, protože je zde možné samostatně kontrolovat teplotu iontů a neutrálních částic na jedné straně a teplotu elektronů na druhé straně [5].

2.1.4 Elektrické výboje a jejich druhy

Plyn je při normální teplotě tvořen neutrálními atomy nebo molekulami a z hlediska elektrické vodivosti je velmi dobrý izolátor. Pro umožnění průchodu proudu ve vnějším elektrickém poli je třeba ionizační činidlo. Může jím být ultrafialové, rentgenové, γ nebo kosmické záření, vysoká teplota, silné elektrické pole nebo částice s vysokou energií. Ve slabém elektrickém poli může atmosférou na zemském povrchu protékat pouze velmi slabý proud s hustotami 10^{-12} – 10^{-6} Am^{-2} v důsledku přirozené ionizace způsobené radioaktivním zářením Země a kosmickým zářením vesmíru. Tímto způsobem se v zemské atmosféře vytváří v 1 cm^3 asi 1 000 iontových párů za 1 s. Pro vedení elektrického proudu větší hustoty je třeba dodatečné ionizační činidlo a výboje uskutečněné tímto způsobem nazýváme nesamostatné. V dostatečně silných elektrických polích případně ještě v kombinaci s nižším tlakem se vytváří počet iontů a elektronů vhodný pro samostatné udržení proudu a takové výboje nazýváme samostatné.

Elektrický výboj (EV) je jev vznikající při průchodu elektrického proudu plynem. Podmínkou vzniku výboje je existence volných nosičů náboje (elektronů a iontů) a dostatečná energie dodávaná do plynu (Elektrickou energii lze do plynu ve výbojce dodávat různými způsoby. Mohou to být dvě elektrody, na kterých je stejnosměrné napětí. V případě koróny je jednou elektrodou kovový hrot, druhou země.).

Jaké rozeznáváme EV:

1. *Obloukový výboj* je samostatný výboj mezi elektrodami, charakteristický vysokými proudy a teplotami (tisíce kelvinů). Probíhá nejčastěji za atmosférického tlaku a používá se při obloukovém sváření kovů, na tavení apod.

2. *Jiskrový výboj* je krátkodobý samostatný výboj, který vzniká při vysokém napětí mezi dvěma vodiči za atmosférického tlaku a je doprovázen zvukovými a světelnými efekty. Jiskra má podobu jasně svítících rozvětvlujících se kanálků, ve kterých dochází k ionizaci při teplotě až 30 000 K. Nejznámějším jiskrovým výbojem je blesk, kterým se vyrovnává napětí (milióny voltů) mezi dvěma mraky nebo mezi mrakem a zemí.
3. *Koróna* je samostatný trsový výboj, který vzniká v silně nehomogenním elektrickém poli okolo drátů, hran a hrotů s vysokým potenciálem. Vzniká také za atmosférického tlaku. Způsobuje ztráty na vedení vysokého napětí, ruší rozhlas a televizi.
4. *Doutnavý výboj* je samostatný výboj s viditelnou složkou, který lze pozorovat ve výbojkách (výbojových trubicích) za snížených tlaků. Probíhá při malých proudech (řádově miliampéry), teplota výbojky i elektrod je nízká. Doutnavý výboj (v xenonových, sodíkových, rtuťových výbojkách, v zářivkách) je úsporným zdrojem světla. Světlo výbojek je při daném příkonu asi 5krát intenzivnější než světlo klasických žárovek. Ve rtuťových parách v křemenných trubicích je doutnavý výboj zdrojem UV záření [1].

2.1.5 Povrchový výboj

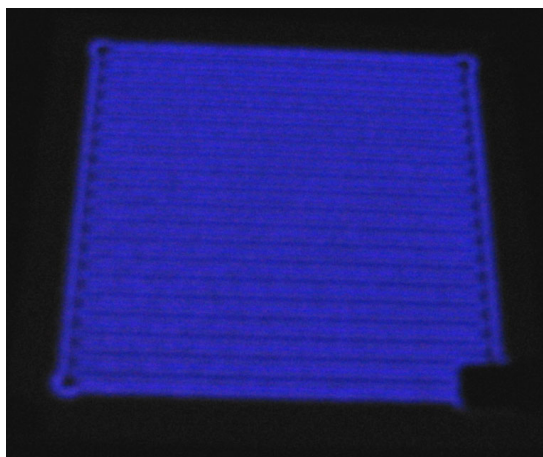
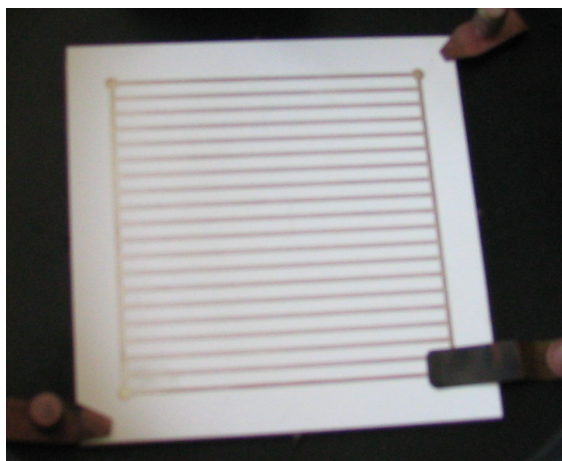
V dnešní době je téma povrchový výboj hodně mladé. První zmínky o tomto typu výboje se objevily jen před pár lety. Z tohoto důvodu ještě není známo mnoho důležitých faktů o tomto výboji.

Již v počátcích rozvoje elektřiny bylo zjištěno, že plyny jsou za určitých podmínek schopné vést elektrický proud. K tomu je ale nutné, aby plyn byl ionizován. Za vysokého tlaku je ionizace velmi obtížná. Vyžaduje značnou intenzitu elektrického pole. Proto se velmi často používá nízkého tlaku. Elektrony pak mají mnohem větší střední volnou dráhu a můžou získat více kinetické energie mezi jednotlivými srážkami. Díky tomu se ionizuje plyn prakticky v celém objemu. Nevýhodou nízkotlakých výbojů je vakuová aparatura. Byly proto hledány alternativní výboje, probíhající za atmosférického tlaku. Jedním z typů výboje za atmosférického tlaku je právě povrchový výboj [14].

Povrchový výboj je distribuován a regulován na povrchu elektrody, která je tvořena řadou kovových pásků vzájemně oddělených dielektrickou vrstvou. Protože dielektrická bariéra znemožňuje tečení stejnosměrného proudu, je nutné výboj budit střídavým napětím na elektrodách. Schéma vlastní elektrody je možné vidět na obrázku (Obr. 2), kde vlevo je znázorněna elektroda samotná a vpravo je vidět elektroda při výboji.

Vlastní výboj obsahuje velké množství nezávislých mikrovýbojů. Mikrovýboje mají průměr kolem 0,1 mm. Na povrchu dielektrika se ale podstatně rozšiřují a pokrývají oblast podstatně větší než vlastní mikrovýboj. Vlastní mikrovýboj lze charakterizovat jako slabý ionizovaný plazmový kanál. Vzniká v okamžiku, kdy intenzita elektrického pole dosáhne průrazné hodnoty plynu. Probíhající mikrovýbojem dojde k nabití dielektrika v oblasti mikrovýboje. Tím dojde k lokálnímu poklesu intenzity elektrického pole a zhasnutí mikrovýboje. Dokud stoupá intenzita elektrického pole, objevují se další a další mikrovýboje. Vždy se ale objevují na nových pozicích, protože v místech proběhlých mikrovýbojů je intenzita elektrického pole redukována. Po obrácení intenzity se ale mikrovýboje objevují především v původních místech. To je způsobeno ponejvíce posílením intenzity nabitím dielektrika z předchozího mikrovýboje [14].

Celý výboj lze považovat za nízkoteplotní plazma, kde se teplota těžkých částic pohybuje řádově do 500 K. Nazývá se také studené plazma.



Obr. 2 Schéma použité elektrody (vlevo bez výboje, vpravo při výboji).

2.2 Těkavé organické látky a plazma

2.2.1 Definice těkavých organických látek

Těkavé organické sloučeniny (VOC = Volatile Organic Compounds) jsou významnou skupinou polutantů ovzduší, které byly nalezeny v nižších vrstvách atmosféry všech velkých měst a průmyslových center. Kategorie VOC zahrnuje několik set různých sloučenin, jejichž výčet je často komplikován rozdílnými definicemi a názvoslovím.

Těkavé organické látky mohou být definovány několika způsoby:

1. definice UN ECE: VOC jsou všechny organické sloučeniny antropogenního původu, jiné než methan, které jsou schopné vytvářet fotochemické oxidanty reakcí s NO_x v přítomnosti slunečního záření;
2. definice US EPA: VOC – látky, jejichž tenze nasycených par při 20 °C je rovna nebo větší než 0,13 kPa;
3. VOC – UK: organické sloučeniny, které jsou v atmosféře ve formě plynu, ale za podmínek nižší teploty a nižšího tlaku než je normální stav jsou kapalné nebo pevné - tedy takové organické látky, jejichž tenze nasycených par při teplotě 20 °C je menší než 760 torr (101,3 kPa) a větší než 1 torr (0,13 kPa)

Zdrojů těkavých organických látek je velmi mnoho a dělí se na dvě skupiny:

- biogenní (emise z vegetace, emise z volně žijících živočichů, přírodní lesní požáry, anaerobní procesy v močálech a bažinách)
- antropogenní (použití rozpouštědel, výfukové plyny z dopravních prostředků, evaporace benzinových par, skladování a distribuce benzínu, petrochemický průmysl, zemní plyn a jeho distribuce, spalování biogenních paliv, spalování fosilních paliv, chemický průmysl, rafinace minerálních olejů, skládky odpadů, potravinářský průmysl, zemědělství, materiály z vnitřního zařízení budov - koberce, podlahové krytiny, lepidla, nátěrové hmoty, konstrukční materiály atd.) [6]

2.2.2 Fyziologické působení VOC

VOC vykazují jak přímý vliv na lidské zdraví, tak i nepřímý vliv prostřednictvím fotochemického smogu vytvářejícího ozon. Mezi přímé účinky řadíme působení na lidské smysly, vnímáme je jako zápach, některé VOC vykazují narkotické účinky, některé jsou toxické nebo karcinogenní (benzen, 1,3 – butadien, formaldehyd).

Nepřímé negativní vlivy VOC v atmosféře zahrnují poškozování stratosférického ozonu a podíl na tvorbě fotochemického smogu a tedy i přízemního, tj. troposférického ozonu. Mezi škodlivé účinky smogu patří vliv na lidské zdraví a komfort (vznik přízemního ozonu, PANs, aldehydů - dráždivé účinky na sliznice očí a dýchacích cest, alergie), poškozování některých materiálů (zejména pryže a jí podobných materiálů, "praskání" pryže se využívá jako test přítomnosti ozonu v atmosféře), efekty na atmosféru (vznik aerosolů, snížení viditelnosti) a toxické působení na vegetaci (zpomalení růstu rostlin a vývinu kořenového systému; fytotoxicita). VOC přispívají i ke globálnímu skleníkovému efektu: a) přímo (radiální plyny – metan, CFCs); b) nepřímo (sekundární skleníkové plyny – při jejich reakci vzniká v troposféře ozon a podporují nebo brání rozvoji OH radikálů a tím narušují distribuci methanu) [6].

2.2.3 Dostupné metody eliminace VOC

Těkavé organické látky na základě škodlivého působení je třeba eliminovat. Nejčastější druhy eliminace jsou:

- termické spalování (vhodné pro velmi vysoké koncentrace organických látek (v jednotkách až desítkách g/m^3))
- katalytické spalování (vhodné pro vysoké koncentrace organických látek (v jednotkách g/m^3))
- adsorpce (vhodné pro střední koncentrace organických látek (ve stovkách mg/m^3))
- kondenzace (vhodné pro vysoké a velmi vysoké koncentrace organických látek (v jednotkách a desítkách g/m^3))
- biofiltrace (vhodná pro nízké koncentrace organických látek (v desítkách až stovkách mg/m^3))

Tyto techniky patří do skupiny klasických technik pro eliminaci VOC. Dnes se do popředí dostávají více právě plazmové techniky. Použitím plazmových technik je dosaženo vyšší účinnosti rozkladu, nižší spotřeby energie, aj.

2.2.4 Interakce VOC s plazmatem

Při zavádění VOC do plazmatu dochází k jejich rozkladu a interakci s částicemi plazmatu. Procesy rozkladu VOC probíhající v plazmatu nejsou dostatečně známy a dají se jen odhadnout. Hlavními procesy destrukce VOC v plazmatu jsou disociace molekul nárazem elektronu nebo radikálu. Disociované meziprodukty pak dále reagují s volnými radikály kyslíku, dusíku a vodíku vznikajícími z nosného plynu. Konečnými produkty reakce (při optimálních podmínkách) jsou pak oxid uhličitý, oxidy dusíku a voda. Většinou pak vznikají i nežádoucí produkty jako oxid uhelnatý, ozón, uhlovodíky a jejich deriváty (podle typu rozkládané látky).

2.2.5 Vlastnosti použitých látek (toluen, hexan, cyklohexan)

Použité látky pro tuto práci byly zvoleny hexan, cyklohexan a xylen. Hexan patří k zástupci alifatických uhlovodíků, cyklohexan k alifatickým cyklickým uhlovodíkům a xylen je zástupcem aromatických uhlovodíků. V tabulce (Tabulka 1) jsou znázorněny základní vlastnosti těchto látek.

Tabulka 1 Vlastnosti uhlovodíků použitých v této práci.

	CYKLOHEXAN	HEXAN	XYLEN
Vzorec	C_6H_{12}	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$
Teplota vznícení	260 °C	240 °C	~ 465 °C
Saturační koncentrace	357 g/m ³ (20 °C)	563 g/m ³ (20 °C)	30 - 38 g/m ³ (20 °C)
Molární hmotnost	84,16 g/mol	86,18 g/mol	106,17 g/mol
Bod varu	81 °C (1013 hPa)	69 °C (1013 hPa)	137–143 °C
Meze výbušnosti	1.2–8.3 obj. %	1.0–8.1 obj. %	1.0–7.0 obj. %
Rozpustnost ve vodě	55 mg/l (20 °C)	0,0095 g/l (20 °C)	0,2 g/l (20 °C)
Bod tání	6 °C	-94.3 °C	> -34 °C
Hustota	0,78 g/cm ³ (20 °C)	0,66 g/cm ³ (20 °C)	0,86 g/cm ³ (20 °C)
Tenze par	103 hPa (20 °C)	160 hPa (20 °C)	10 hPa (20 °C)
Bod vzplanutí	-18 °C	-22 °C	25 °C

Všechny tři látky patří do skupiny těkavých organických látek a mají škodlivé účinky jak na lidský organismus, tak na životní prostředí a žijící živočichy. Látky vstupují do těla hlavně inhalačně, ale i orálně a kontaktem s kůží. Ovlivňují mozek, centrální nervovou soustavu, trávicí systém, oči, uši, srdce, játra, ledviny, plíce, kůži a reprodukční systém. Příznaky, které tyto látky způsobí na lidském organismu, jsou např. závratě, zvracení, bolesti hlavy, zhoršení koordinace, paměti a koncentrace, poruchy dýchání, ztrátu vědomí i smrt.

Zvláště nebezpečné jsou pro vodní organismy a celý vodní ekosystém.

2.3 Hmotnostní spektrometrie ve spojení s plynovou chromatografií (GC/MS)

Hmotnostní spektrometrie je fyzikálně-chemická metoda k určování hmotností iontů (dále jen MS). Podstatou MS je separace iontů a fragmentů analyzované látky, které vznikly ionizací atomů, popřípadě molekul, odštěpením valenčních elektronů v magnetickém poli. Pro separaci je nejdůležitější veličinou tzv. efektivní hmotnost částice m/z (m - hmotnost iontu, z - nábojové číslo – kolik jsme odtrhli elektronů, e - elementární náboj). Záznam molekulárních a fragmentových iontů je charakteristický pro danou látku a dává cenné

informace o její struktuře a na jeho základě lze většinou strukturu látky odvodit nebo potvrdit. Hmotnostní spektrometrie je metoda citlivá a umožňuje analyzovat látky v množství kolem 10^{-9} g.

V principu každý hmotnostní spektrometr musí splňovat tři úkoly: převést studovanou látku do plynného stavu, ionizovat vzniklou plynnou fází a rozdělit ji podle hmotnosti iontů. Hmotnostním spektrem potom nazýváme záznam četnosti výskytu jednotlivých iontů.

V průběhu ionizace získají ionty téměř vždy dostatečné množství vibrační energie k tomu, aby se alespoň do určité míry mohly dále fragmentovat. Výsledkem takového rozpadu je vznik jednodušších iontů vedle neutrálních molekul a radikálů. Vzhledem k tomu, že veškeré děje v hmotnostním spektrometru probíhají ve velmi zředěném plynném stavu, lze vznik spektra chápat jako výsledek řady konkurenčních a následných monomolekulárních reakcí. Z tohoto pohledu je hmotnostní spektrometrie metodou závislou na chemické reaktivitě, není tedy pravou spektrální metodou.

Výběr metody užitý ke generaci iontů závisí na dvou faktorech. Prvým z nich je těkavost látky (podmínky měření vyžadují její převedení do plynné fáze) a druhým je účel měření. Pro interpretaci hmotnostního spektra je totiž důležitá míra fragmentace závisající na množství energie, kterou molekula získá v průběhu ionizace. Účelem měření totiž může být buď určení molekulové hmotnosti (potom na hlubší fragmentaci nemáme zájem), nebo odvození struktury studované látky právě z její charakteristické fragmentace.

Princip analýzy počtu fragmentací vzniklých iontů a jejich hmotností je založen na chování nabitých částic v magnetickém poli. Vzniklé ionty jsou z ionizační komory vedeny přes urychlovací zónu do vlastního analyzátoru – magnetu. Kladně nabití ionty o náboji $n_i e$, které jsou urychleny napětím $U = 800\text{--}8000$ V, v závislosti na hmotnosti m_i nabývají rychlosti

$$v_i^2 = \frac{2n_i e U}{m_i}. \quad (2)$$

Takto urychlené vcházejí kolmo do magnetického pole o indukci B , kde dochází k zakřivení jejich dráhy tak, že poloměr zakřivení r_i je určen rovností odstředivé a dostředivé síly

$$B n_i e v_i = \frac{m_i v_i^2}{r_i}. \quad (3)$$

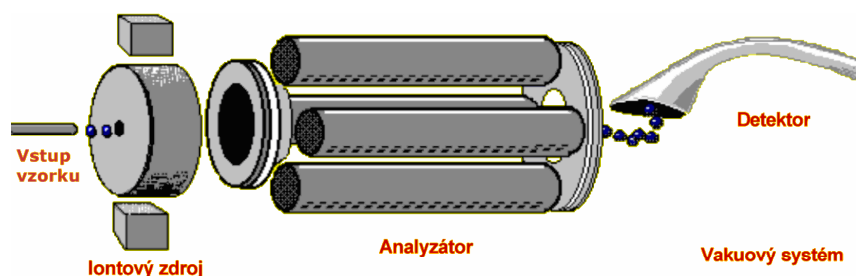
Spojením těchto dvou rovnic dostáváme vztah

$$\frac{m_i}{n_i e} = \frac{B^2 r_i^2}{2U}. \quad (4)$$

Z toho vyplývá, že pohyb iontů po kruhové dráze s poloměrem zakřivení r_i je při daném urychlovacím napětí U a dané indukci magnetického pole B určený pouze poměrem jejich hmotnosti a náboje [9].

Instrumentace hmotnostní spektrometrie

Schéma hmotnostního spektrometru můžeme vidět na obrázku (Obr. 3). Vzorek zde prochází čtyřmi důležitými oblastmi, které můžeme rozdělit na zavedení vzorku, iontový zdroj, analyzátor a detekci iontů.



Obr. 3 Schéma hmotnostního spektrometru.

Volba metody pro zavedení vzorku do iontového zdroje závisí na typu měřené látky (její těkavosti, stálosti a jiných fyzikálních a chemických vlastnostech). V poslední době se stále více využívá pro vstup do hmotnostního spektrometru výstupu z různých separačních zařízení. Spojení hmotnostního spektrometru s předseparační fází rozdělující vstupující směs je velmi významnou oblastí spektrometrie. Nejjednodušší forma je spojení s plynovou chromatografií (GC/MS).

Největší komplikací tohoto spojení přináší použití náplňových kolon. Z chromatografu totiž za atmosférického tlaku vystupuje značné množství nosného plynu, který unáší velmi zředěnou separovanou složku. Iontový zdroj spektrometru však musí pracovat za tlaku 10^{-6} torru. Z tohoto důvodu musí být mezi oběma komponenty zařazeno zařízení, které řeší tento problém. Takové zařízení může být jednostupňový celoskleněný tryskový separátor, který je tvořen dvěma tryskami o průměru 0,1–0,3 mm vzdálenými od sebe 0,3 mm. Trysky jsou umístěny v komůrce, která je evakuována rotační vývěvou. Princip funkce je založen na rozdílných molekulových hmotnostech nosného plynu (He) a molekul separované látky. Helium jako lehká molekula po výstupu z trysky snáze difunduje do stran a je odčerpáváno, kdežto těžší molekuly separované látky pokračují v letu a druhou tryskou vstupují do hmotnostního spektrometru. V dnešní době plynová chromatografie využívá křemenné kapilární kolony, které díky mnohem menšímu použitelnému objemu nosného plynu mohou být spojeny s hmotnostním spektrometrem přímo.

Ionizace se u GC/MS provádí nárazem elektronu. V této metodě je vyhřívaný vzorek vystaven působení proudu elektronů emitovaných elektrodou, které jsou urychlovány potenciálovým polem až 70 V. Energie elektronů (70 eV) je tedy dostatečná k tomu, aby jednak ionizovali jakoukoli organickou látku (k tomu je třeba 7–10 eV) a aby zároveň způsobila fragmentaci molekuly. U převážné většiny těchto přístrojů se využívá jako iontový analyzátor tzv. kvadrupól, což je magnetický analyzátor, u něž je separace iontů dosaženo jejich průchodem mezi čtyřmi kovovými tyčemi, na něž je vloženo stejnosměrné napětí (asi 400 V), vždy u protilehlých tyčí stejného znaménka, a superponováno střídavé radiofrekvenční napětí (asi 2 kV) [9].

Vyhodnocení hmotnostního spektra

Hmotnostní spektrum, které obdržíme, může být buď spojitě nebo čárové. Kvalita hmotnostního spektra, a tím i získaných informací, závisí nejen na kvalitě přístrojového vybavení, ale také na správné volbě způsobu měření.

Hmotnostní spektrum je soubor píků iontů, z nichž jenom menší část je strukturně významná. Pro úspěšnou interpretaci je tedy třeba důležité ionty rozpoznat, najít mezi nimi

souvislosti a jako mozaiku skládat informace o naměřené látce. Nejdůležitějším píkem spektra je molekulový pík, který již svou hmotností, intenzitou a poměrem k izotopickým píkům poskytuje základní informace. Obecně platí, že intenzita molekulového píku odpovídá chemické stabilitě molekuly.

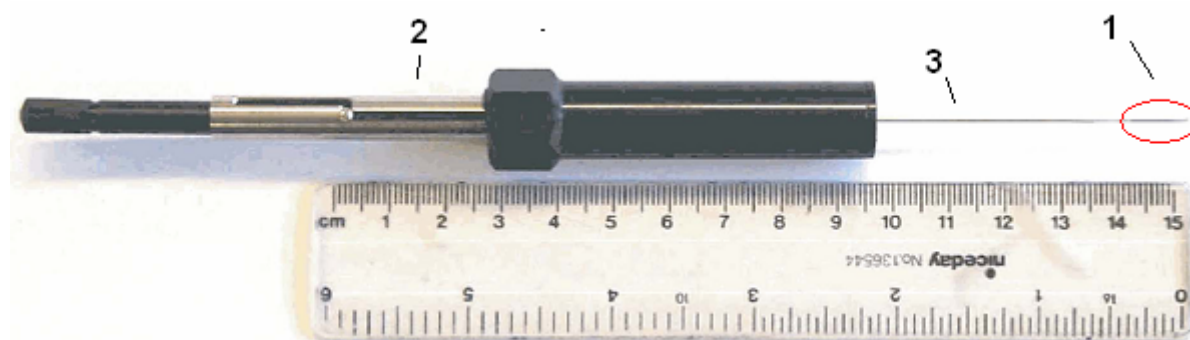
K vyhodnocování spekter se používají příslušné knihovny na počítači, které tím vše výrazně urychlí a usnadní. Tyto knihovny nám jsou schopny identifikovat příslušnou látku během velmi krátkého času [9].

Mikroextrakce na tuhou fázi (SPME)

SPME je jednoduchá a účinná sorpčně/desorpční technika zkoncentrování analytu. Patří k moderním technikám přípravy vzorku, jež minimalizují čas a náklady [10]. Podstatou SPME je křemenné vlákno pokryté různými typy stacionární fáze, které se liší polaritou i sorpčními vlastnostmi. Toto vlákno je spojeno s ocelovým pístem a umístěno v duté ocelové jehle, která vlákno chrání před mechanickým poškozením. Schéma SPME je znázorněno na obrázku (Obr. 4). Analyty jsou sorbovány na SPME vlákne, dokud není dosaženo rovnováhy. Takto získané nasorbované vlákno je analyzováno pomocí plynové chromatografie [11].

V plynové chromatografii závisí desorpce analytu z SPME vlákna na bodu varu analytu, tloušťce polymeru a teplotě dávkovače.

Stacionární fáze použitá pro tuto analýzu je pro těkavé až středně těkavé látky, Divinylbenzen/CarboxenTM/polydimethylsiloxan (DVB/CARTM/PDMS) o tloušťce vrstvy 50 μm /30 μm .

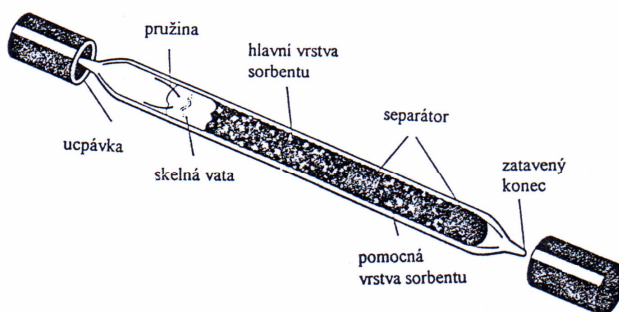


Obr. 4 Schéma SPME; 1 – křemenné vlákno pokryté stacionární fází, 2 – ocelový píst, 3 – dutá ocelová jehla.

Sorpční trubičky

Sorpční trubičky jsou určeny pro odběry plynů a par pomocí pump s nízkým průtokem. Odběry se provádějí při průtocích řádově desítky až stovky ml/min. Stanovení spočívá v adsorpci par těkavých organických látek na pevný sorbent, následuje desorpce vhodným rozpouštědlem a analýza plynovou chromatografií. Analyzovaný vzduch je prosáván trubičkou naplněnou vhodným sorbentem (aktivní uhlí). Po ukončení sorpce je polutant uvolněn extrakcí vhodným rozpouštědlem. Volba sorbentu závisí na typu stanovované látky a na vlhkosti odebíraného vzduchu. Nejčastěji je trubička tvořena dvěma vrstvami, jedna vrstva je hlavní, druhá je pomocná a jsou od sebe odděleny vhodným materiálem, nezachycujícím analyzovanou látku. Nejdříve prochází vzorek hlavní vrstvou, jejímž úkolem je analyzovanou látku zachytit. Každá vrstva se analyzuje zvlášť. Pokud koncentrace v pomocné vrstvě

nepřesáhne 25 % obsahu vrstvy hlavní, je možné považovat odběr za správný a obě hodnoty se sečtou. Pokud ne, je předpoklad, že došlo k průniku. Výsledek můžeme použít pouze jako orientační.



Obr. 5 Schéma sorpční trubičky.

2.4 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie je základní metodou diagnostiky plazmatu. Na rozdíl od ostatních metod (sondová měření, hmotnostní spektroskopie, laserové diagnostické metody, ...) neovlivňuje procesy probíhající uvnitř plazmatu. Navíc je použitelná pro všechny typy výbojů za nejrůznějších podmínek. Optickou emisní spektroskopii používáme ke stanovení složení plazmatu (zde jsme bohužel omezeni pouze na atomy a molekuly, které září) a ke stanovení teploty neutrálního plynu a vibračního rozdělení jednotlivých molekulových stavů, tedy pro určení energetických poměrů ve výboji. Vzhledem ke komplikovanosti molekulárních spekter se zpravidla omezujeme jen na spektra dvouatomových molekul, která jsou nejjednodušší. Navíc se tyto molekuly vyskytují ve výbojích při teplotách menších než cca 8000 K v podstatě vždy, a proto je lze pro stanovení energetických poměrů v plazmatu snadno použít.

Stanovení rotační teploty

Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci (ustavení Boltzmannovského rozdělení) rotačních stavů (pohybuje se v řádu ps) rotační teplota v podstatě odpovídá teplotě neutrálního plynu. Proto patří k základním charakteristikám plazmatu.

Počet molekul nabuzených do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu můžeme popsat podle Boltzmannova rozdělení

$$N(J) \sim e^{-\frac{F_J \cdot hc}{kT_R}} \quad (5)$$

Celkový počet molekul nabuzených do rotačního stavu J pak v prvním přiblížení, tedy pro $F_{J'} = B \cdot J \cdot (J+1)$, bude

$$N(J) \sim N \cdot \frac{e^{-\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}}}{1 + 3e^{-\frac{2Bhc}{kT_R}} + 5e^{-\frac{6Bhc}{kT_R}} + \dots} = N \frac{hcb}{kT_R} \cdot e^{-\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}} \quad (6)$$

Zde jsme ve výpočtu nahradili sumu ve jmenovateli integrálem přes J od 0 do ∞ . Intenzita rotační čáry je tedy popsána vztahem

$$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} = C \cdot |R_{el.}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vibr.}^{v',v''}|^2 \cdot S_{J',J''} \cdot e^{-\frac{B'J'(J'+1)}{kT_R}}, \quad (7)$$

kde C je konstanta stejná pro všechny rotační čáry v dané větvi při dané teplotě, T_R značí rotační teplotu. Zlogaritmováním uvedené závislosti pak dostaneme rovnici

$$\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{S_{J',J''}} = -\frac{hcF_{J'}}{kT_R} + const. \quad (8)$$

Je vidět, že vyneseme-li tuto závislost do grafu jako funkci $F_{J'}$, měli bychom dostat přímku (tzv. *pyrometrická přímka*), z jejíž směrnice lze snadno určit rotační teplotu.

V praxi běžně užíváme nejjednodušší formu vyjádření faktoru $S_{J',J''}$, kdy používáme výraz pro Hundův typ b v případě singletového přechodu pro $\Lambda = \Delta\Lambda = 0$. V tomto případě $S_{J',J''} = B_{v'}(J'+1)$ pro R-větev a $S_{J',J''} = B_{v'}J'$ pro P-větev. Hodnotu rotačního termu zpravidla aproximujeme pouze prvními členy. Nejčastěji se omezujeme na aproximaci $F_{J'} = J'(J'+1)$, která zpravidla dostačuje vzhledem k přesnosti spektroskopických měření. Pak tedy stačí ze změřených intenzit sestavit graf závislosti $\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{J'+1}$ pro R-větev na $J'(J'+1)$. Označíme-li směrnici této závislosti K , bude pro rotační teplotu platit vztah

$$T_R = -\frac{hcB'_{v'}}{Kk}. \quad (9)$$

Stanovení vibračního rozdělení a vibrační teploty

Počet molekul nabuzených do daného vibračního stavu charakterizovaného vibračním číslem v je podle Boltzmannovy statistiky úměrný výrazu $e^{-\frac{E_v}{kT}}$. Počet molekul nabuzených do daného vibračního stavu pak dostaneme podobně jako v případě rotačních stavů, když celkový počet molekul znásobíme faktorem Boltzmannova rozdělení a vydělíme jej stavovou sumou, tedy:

$$N_v = N \cdot \frac{e^{-\frac{E_v}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots}. \quad (10)$$

Pro intenzitu jednoho vibračního pásu potom dostaneme

$$I_{v',v''} = const \cdot \nu^4 A(v'v'') e^{-\frac{E_v'}{kT}}, \quad (11)$$

kde v' je vibrační kvantové číslo horního stavu, v'' je vibrační kvantové číslo dolního stavu, $A(v'v'')$ je pravděpodobnost přechodu (bývá uváděna pro jednotlivé přechody v tabulkách) a ν je vlnčet pásu; zpravidla se užívá vlnčet hrany (hlavy) pásu.

Z výše uvedeného vztahu tedy podobně jako při stanovení rotační teploty plyne, že grafem závislosti $\ln \frac{I_{v',v''}}{\nu^4 A(v'v'')}$ na E'_v by měla být přímka. Z její směrnice pak lze obdobně stanovit vibrační teplotu.

Při praktické aplikaci však celou teorii komplikuje fakt, že ve vztahu vystupuje intenzita vibračního pásu jako celek, tedy integrální intenzita přes všechny rotační čáry.

Ve většině případů lze intenzitu vibračního pásu reprezentovat maximální intenzitou v hlavě pásu (samozřejmě je-li hlava definována). Je třeba ovšem dát pozor, abychom k výpočtu použili pokud možno pásy jedné sekvence, protože disperze používaných přístrojů

a rotační struktura pásů závisí na vlnové délce, a proto při použití nevhodných pásů by již intenzita v hlavě pásu nebyla superpozicí stejného nebo alespoň podobného počtu rotačních čar. V případě pásů se složitější strukturou (více hlav) je třeba používat u všech pásů stejnou hlavu. Tu může být obtížné správně identifikovat v případech, kdy se pásy vzájemně překrývají.

Vibrační teplota v neizotermickém plazmatu bývá zpravidla vyšší než teplota rotační a menší než teplota elektronová. V některých případech však i vibrační teplota charakterizuje teplotu neutrálního plynu. Na hodnotu vibrační teploty má vliv stupeň ionizace plazmatu, teplota elektronů a teplota a tlak neutrálního plynu. V případě neizotermického plazmatu je třeba provádět poměrně rozsáhlé a složité výpočty, aby bylo možné naměřené hodnoty vibrační teploty správně interpretovat.

Na hodnoty vibrační teploty mají rovněž vliv chemické reakce, které v plazmatu probíhají. Měříme-li například vibrační teplotu ze spektra molekuly, která v plazmatu teprve vzniká chemickou reakcí, je třeba přihlídnout i k aktivační energii příslušné reakce. Některé chemické reakce probíhající v plazmatu mají za následek pseudoboltzmannovské rozdělení vibračních i rotačních populací; tím samozřejmě narušují přesnost stanovení obou teplot.

Z výše uvedených problémů plyne, že zejména v případě neizotermického plazmatu je vhodnější se omezit pouze na stanovení relativních vibračních populací jednotlivých vibračních hladin, tedy vypočítat hodnoty

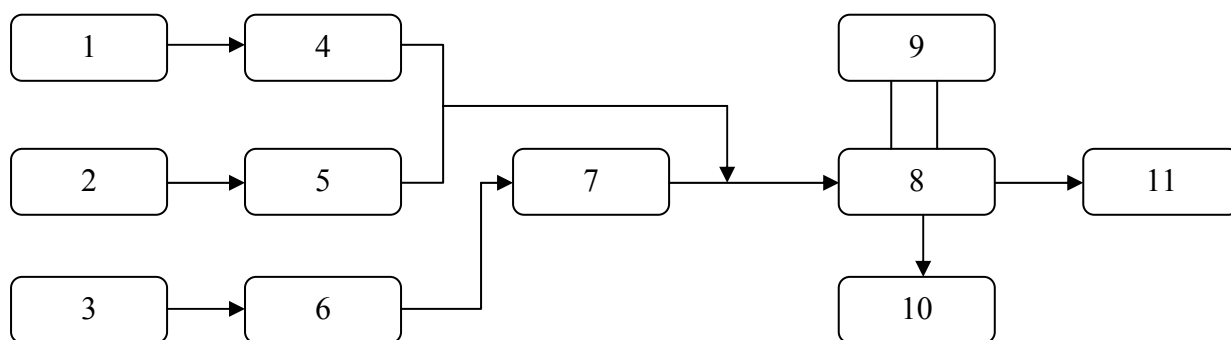
$$N_{v,rel} = \frac{I_{v'v''}}{\nu^4 A(v'v'')} \quad . \quad (12)$$

Vyneseme-li pak tyto hodnoty v závislosti na vibračním kvantovém čísle v' horního stavu, můžeme posoudit, zda vibrační rozdělení je, či není Boltzmannovské. V případě, že uvedená závislost je zhruba lineární, je vibrační rozdělení boltzmannovské, protože hodnota E_v je v prvním přiblížení lineární funkcí vibračního kvantového čísla. V opačném případě rozdělení není boltzmannovské, a proto nemá reálný smysl vibrační teplotu počítat.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Uspořádání aparatury

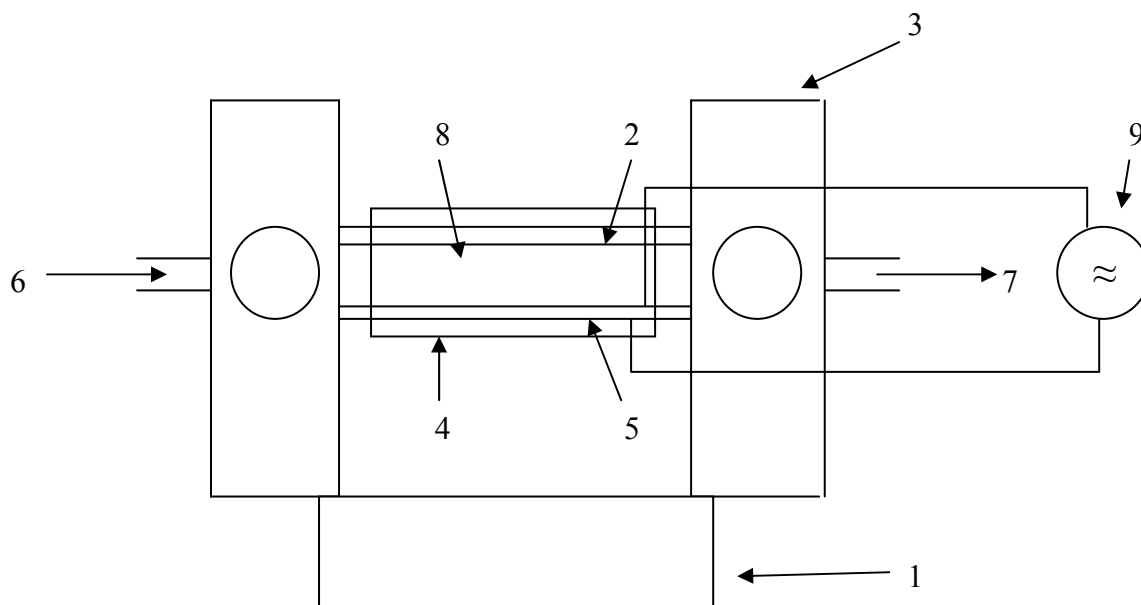
Výsledné uspořádání aparatury je znázorněno na obrázku (Obr. 6). Jednotlivé plyny jsou přiváděny přes rotametry, pomocí kterých můžeme regulovat jejich průtok. Část přiváděného průtoku dusíku prochází přímo přes láhev s těkavou organickou látkou a unáší tak páry této látky směrem k reaktoru. Připravený vzduch (směs dusíku a kyslíku v poměru 4 : 1) se přivádí až k výstupu z láhve s VOC a výsledný proud plynů s parami VOC vstupuje do reaktoru, kde následně dochází k rozkladné reakci pomocí povrchového výboje. Napětí potřebné k vzniku výboje je do reaktoru přiváděno pomocí univerzálního plazmového reaktoru o výkonu 100 W. Reaktor obsahuje též dva výstupy, jeden slouží k odběru vzorku a druhý je napojen pomocí hadice na odpad, kam jsou odváděny ostatní produkty. Všechny propojovací hadice jsou vyrobeny z polyethylenu.



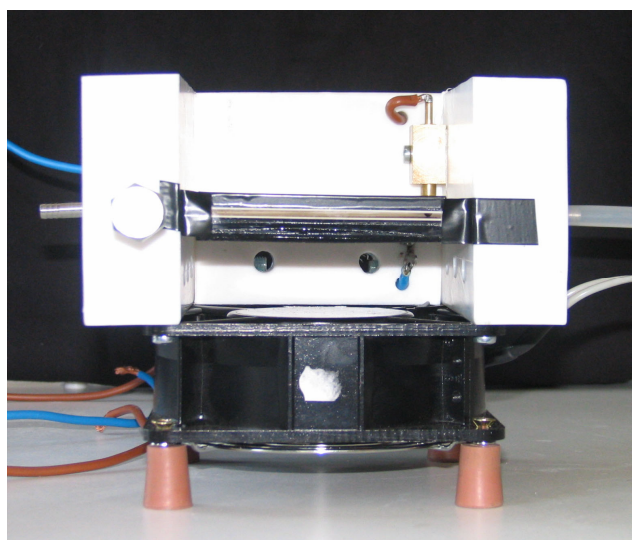
Obr. 6 Schéma uspořádání aparatury; 1, 2, 3 – tlakové láhve (1 – kyslík, 2, 3 – dusík), 4, 5, 6 – soustava rotametrů, 7 – nádoba na VOC, 8 – vlastní reaktor, 9 – zdroj napětí, 10 – odběr vzorku, 11 – odtah.

3.2 Reaktor pro povrchový výboj

Schéma plazmového reaktoru je znázorněna na obrázku (Obr. 7), kde je znázorněn boční pohled na reaktor a jeho skutečná podoba je znázorněna na obrázku (Obr. 8) Reaktor pracuje na principu dielektrického bariérového výboje. Elektroda s rozměry 10 x 10 cm je tvořena řadou kovových pásků vzájemně oddělených dielektrickou vrstvou. Na jejím povrchu je distribuován a regulován výboj. Proměnnými parametry reaktoru je výkon (napětí přiváděné na elektrody). Převážná většina zařízení je tvořena z teflonu. Reaktor se velmi rychle zahřívá, což znemožňuje jeho dlouhodobou práci. Čas výboje je limitován dobou 1 min. Chlazení výboje je pomocí větráku umístěného na spodní straně a proudu okolního vzduchu.



Obr. 7 Schéma bočního pohledu na reaktor pro povrchový výboj; 1 – větrák, 2,5 – elektrody (Ag, Ni), 3 – teflon, 4 – křemenné sklíčko 0,5 mm, 6 – přívod plynů, 7 – odvod plynů, 8 – dielektrikum, 9 – přívod napětí na elektrody.



Obr. 8 Skutečný pohled na přístroj.

3.3 Přístroje použité pro analýzu vzniklých produktů

Rozkladem těkavých organických látek pomocí plazmatu povrchového výboje vzniká velké množství nejrozličnějších látek a pro jejich analýzu je nutné použít různých metod stanovení. Každá z metod používá jiný přístroj, a proto je důležité se seznámit s jednotlivými typy přístrojů.

3.3.1 Testo 350 M/XL

Testo 350 M/XL je přenosný analyzátor, kterým lze měřit koncentrace O_2 , H_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , C_xH_y a H_2S . Pro své specifické vlastnosti a příslušenství, kam patří např. chladič plynu, automatická kalibrace a automatické čištění odběrové sondy, je vhodný pro kontinuální měření, a to i po dobu několika týdnů. Analyzátor Testo obsahuje elektrochemické senzory na principu iontové selektivní potenciometrie. Je tomu tak především pro jejich malé rozměry a malou spotřebu energie, díky nimž jsou vhodné pro přenosná zařízení. Senzory jsou naplněny roztokem elektrolytu, do kterého jsou ponořeny dvě, popř. tři – podle měřené složky, elektrody, na které je přivedeno elektrické napětí. S okolím jsou senzory spojeny membránou, která je pro plyny propustná [12]. Podoba přístroje s jeho popisem je demonstrována na obrázku (Obr. 9).

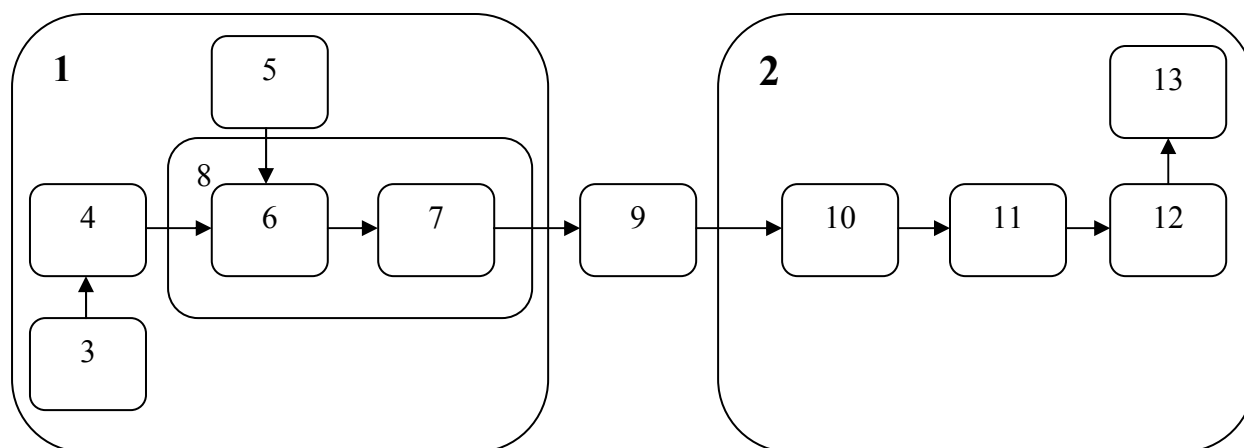


Obr. 9 Schéma přístroje Testo 350M/XL; 1 – odběrová sonda, 2 – kontrolní jednotka s odnímatelnou tiskárnou a displejem, 3 – analyzátor spalin s integrovanými měřícími senzory.

3.3.2 Plynový chromatograf ve spojení s hmotnostním spektrometrem

Plynová chromatografie je analytická a separační metoda, která má výsadní postavení v analýze těkavých organických látek. Mezi hlavní výhody této techniky patří jednoduché a rychlé provedení analýzy, účinná separace látek a malé množství vzorku potřebné k analýze. Spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií je v dnešní době velkým přínosem. Produktem každé GC/MS analýzy je jednak chromatogram a dále hmotnostní spektrum. Chromatogram pak slouží ke kvantitativní analýze a hmotnostní spektrum ke kvalitativní analýze analytů.

Schéma GC/MS



Obr. 10 Schéma aparatury pro GC/MS; 1 – plynový chromatogram (3 – nosný plyn, 4 – regulátor průtoku, 5 – nástřikový port, 6 – dávkovač, 7 – kolona, 8 – termostat), 9 – vyhřívaná spojka, 2 – hmotnostní spektrometr (10 – ionizátor, 11 – separátor, 12 – detektor, 13 – záznamové zařízení).

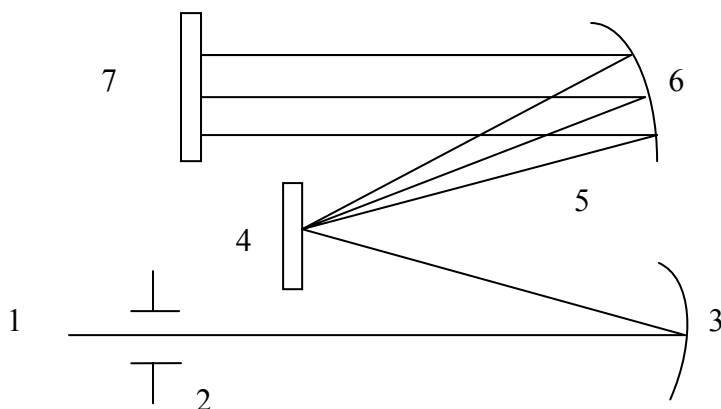
Uspořádání aparatury pro GC/MS je zobrazeno na obrázku (Obr. 10). Jako nosný plyn se používá He (Ar, N₂, H₂, CO₂), které slouží v plynové chromatografii jako transportní médium pro plynou směs, která je analyzována. He je odebíráno z tlakové láhve a jeho průtok je regulován pomocí průtokového regulátoru, který udržuje konstantní průtokovou rychlost. Vzorek je nástřikován přes nástřikový port, který musí být dostatečně zahřátý, aby došlo k okamžitému převedení vzorku do plynného stavu, který je následně unášen pomocí nosného plynu přes dělič do kolony, kde posléze dochází k separaci složek analyzované směsi. Kolona je součástí termostatu, který udržuje konstantní teplotu separační kolony. Plynná směs dále prochází vyhřívanou spojkou, která slouží k udržení plynného stavu vzorku i po opuštění termostatu plynového chromatografu a přivádí vzorek do ionizátoru, který je už součástí hmotnostního spektrometru. V ionizátoru dochází k převodu analyzované látky do ionizovaného stavu. Látka dále putuje přes separátor do detektoru, kde dochází k prostorovému rozdělení monoenergetického svazku iontů podle hodnoty m/z . Takto získaná data jsou zaznamenávána pomocí záznamového zařízení, z kterého pak získáme hmotnostní spektrum, které pomocí knihoven v počítači můžeme lehce a jednoduše vyhodnotit a zjistit analyzované produkty. Nedílnou součástí každého hmotnostního spektrometru je výkonný, obvykle dvoustupňový vakuový systém, umožňující udržet dostatečně nízký tlak za všech provozních podmínek.

3.3.3 Optický spektrometr

Spektrometry používané pro diagnostiku plazmatu jsou v principu obdobné jako spektrometry používané pro UV-VIS spektroskopii v analytické chemii. Pro potřeby diagnostiky plazmatu se ovšem podstatně odlišují rozlišovací schopností, která pro rozlišení rotační struktury musí být v řádu setin nm.

K rozkladu světla se dnes užívají optické mřížky s hustotou minimálně 300 čar/mm. Spektrometr je vybaven vstupní štěrbinou (zpravidla spojitě nastavitelnou), kterou se dá nastavit výsledná rozlišovací schopnost, částečně se jí dá regulovat i intenzita světla vstupujícího do spektrometru. Jako detektorů se pak používá buď fotonásobičů, nebo CCD

prvků. V případě fotonásobičů je nutné ještě zařadit výstupní štěrbinu, které vybírá velmi úzký spektrální interval dopadající na vlastní detektor [12]. Výsledné spektrum se posléze pomocí A/D převodníků převede do počítače. Schéma optického spektrometru je znázorněno na obrázku (Obr. 11).



Obr. 11 Schéma optického spektrometru; 1 – světelný paprsek, 2 – vstupní štěrbinu, 3 – zrcadlo, 4 – optická mřížka, 5 – spektrum, 6 – zrcadlo, 7 – CCD detektor.

Ve spektrometru TRIAX 550 byla použita optická mřížka s hustotou 1200 čar/nm. Vstupní štěrbinu monochromátoru byla nastavena v rozmezí 30 – 50 μm . Rozsah snímaného spektra bylo 9 s, přičemž nebylo využíváno vícenásobného měření.

3.4 Experimentální podmínky

Pro každé měření je třeba specifikovat podmínky experimentu. Zde jsou uvedeny podmínky nastavení hmotnostního spektrometru a chromatografu pro jednotlivá měření pomocí SPME a sorpčních trubiček.

Hmotnostní spektrometr: MS TRIO 1000 (FISION Instruments, USA)

Ionizace: EI (Electron Impact)
 Analyzátor: Kvadrupólový analyzátor
 Detektor: iontový násobič DynoloteTM
 Software: LabBase pro DOS a MassLab pro Windows

Analýza SPME

Chromatograf: GC 8000 (FISION Instruments, USA)

Kolona: křemenná kapilára (30 m), zakotvená stacionární fáze polydimethylsiloxan, tloušťka filmu 0,25 μm (J&W Scientific, USA)
 Nosný plyn: He, přetlak 80 kPa
 Teplotní program: 4 min při 40 °C, lineární nárůst 10 °C/min až do 250 °C
 Detektor: MS TRIO 1000

Analýza sorpčních trubiček

Chromatograf: GC 8000 (FISION Instruments, USA)

Kolona: křemenná kapilára (30 m), zakotvená stacionární fáze
polydimethylsiloxan, tloušťka filmu 0,25 μm (J&W Scientific, USA)
Nosný plyn: He, přetlak 80 kPa
Teplotní program: 4 min při 40 °C, lineární nárůst 10 °C/min až do 250 °C
Detektor: MS TRIO 1000

3.5 Použité chemikálie a pomůcky

3.5.1 Chemikálie a plyny

Jako modelové látky pro rozklad byly vybrány hexan, cyklohexan a xylen. Hexan je zástupcem alifatických uhlovodíků, cyklohexan je alifatický cyklický uhlovodík a xylen se řadí do skupiny aromatických sloučenin.

Hexan p. a. (C_6H_{14})

Lanch-Ner, s.r.o., čistota min. 99,0 %, $M_r = 86,18 \text{ g.mol}^{-1}$, balení 900 ml (0,66 kg)

Cyklohexan p. a. (C_6H_{12})

Lanch-Ner, s.r.o., čistota min. 99,0 %, $M_r = 84,16 \text{ g.mol}^{-1}$, balení 900 ml (0,78 kg)

Xylen – čistá směs izomerů p. a. (C_8H_{10})

Lanch-Ner, s.r.o., $M_r = 106,17 \text{ g.mol}^{-1}$, balení 1000 ml (0,86 kg)

Sírouhlík p. a. (CS_2)

Merck, čistota min. 99,9 %, $M_r = 76,14 \text{ g.mol}^{-1}$, balení 1000 ml (1260 g)

Helium (He)

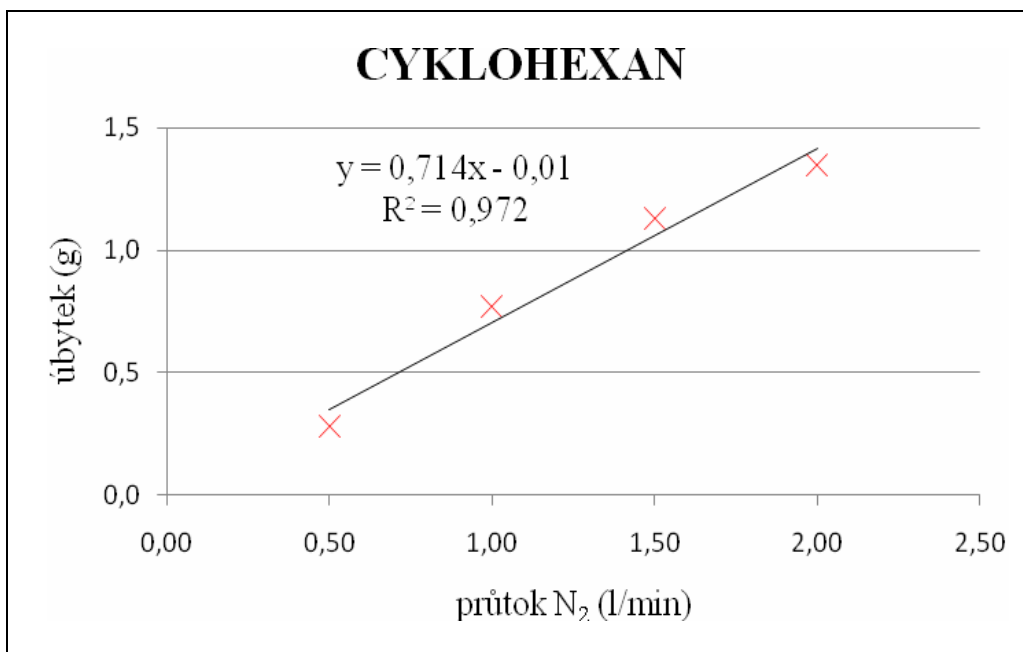
Linde Technoplyn, čistota 99,99 %

Dusík 4.0 (N_2)

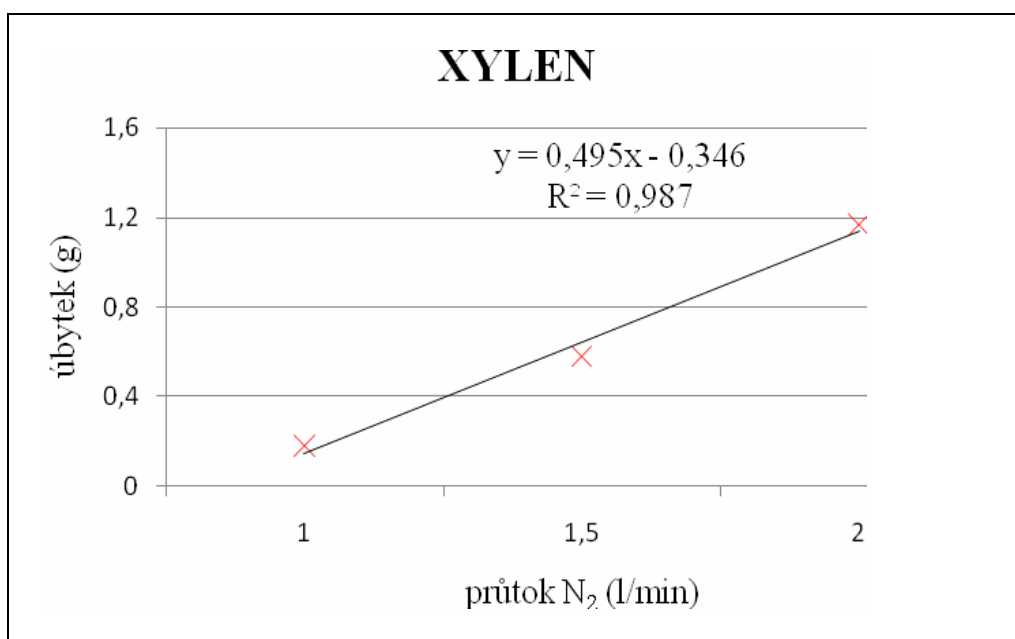
Linde Technoplyn, čistota 99,99 %

Kyslík 4.5 (O_2)

Linde Technoplyn, čistota 99,995 %



Obr. 13 Cyklohexan; graf závislosti úbytku hmotnosti na průtoku nosného plynu



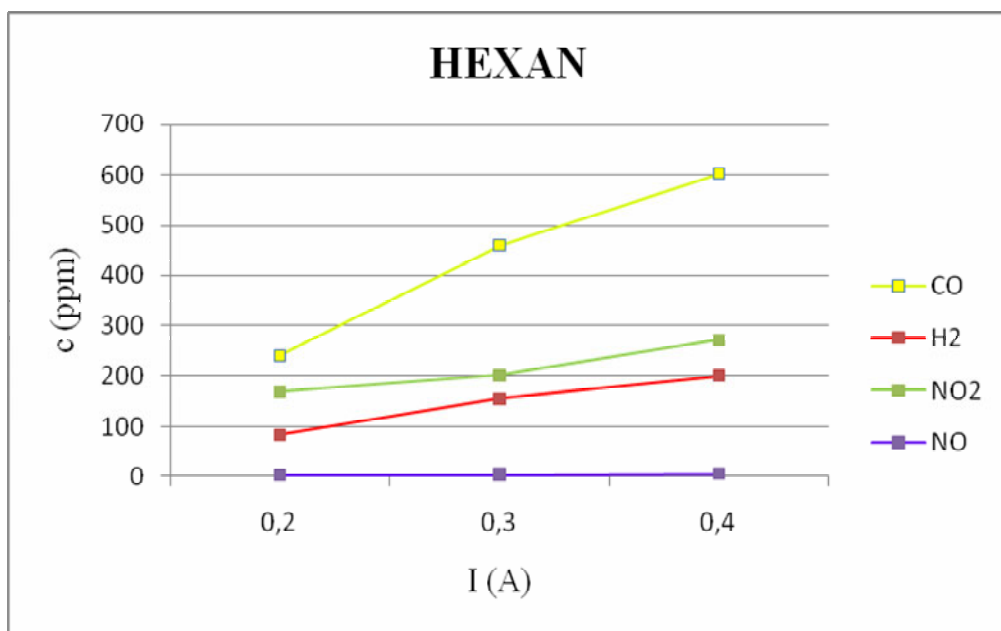
Obr. 14 Xylen; graf závislosti úbytku hmotnosti na průtoku nosného plynu

4.2 Analýza produktů pomocí přístroje Testo 350 M/XL

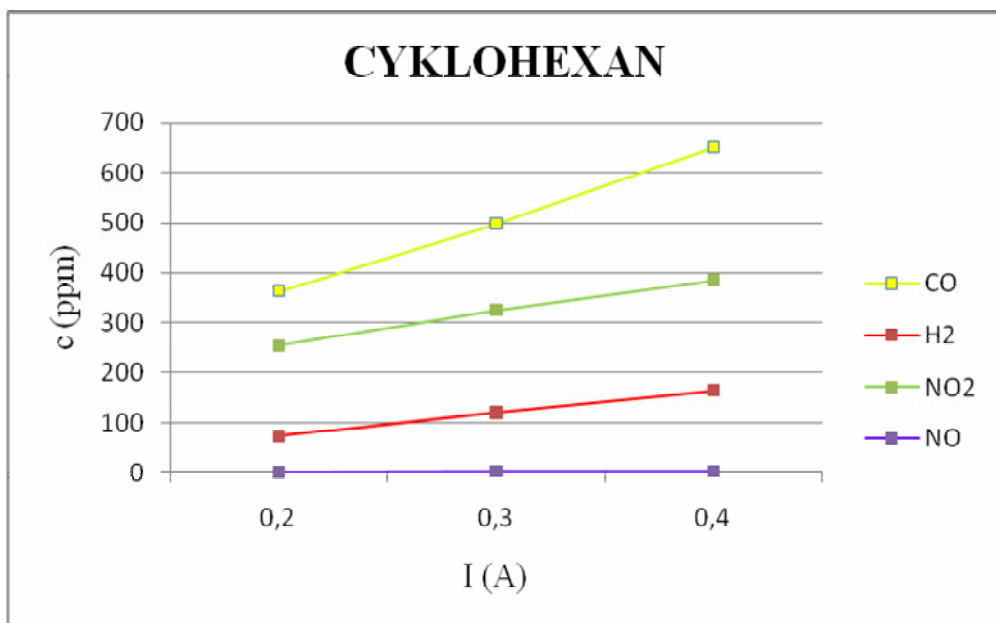
Na reaktor povrchového výboje byla připojena odběrová sonda, která odebírala vzorky, a přístroj pak vyhodnotil koncentraci H₂, CO, NO a NO₂. Koncentrace C_xH_y se nám nepotvrdila, zřejmě byla ve velmi malém množství a přístroj ji nezachytil. Nastavení průtoku plynů bylo u tohoto experimentu: dusík (nosný plyn) 0,5 l/min, vzduch (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min). Měření bylo prováděno při postupném zvyšování výkonu reaktoru. Výkon se měnil pomocí přiváděného napětí na elektrody z univerzálního plazmového reaktoru o výkonu 100 W, na kterém se napětí měnilo pomocí hodnot proudu. Výkon byl rozdělen na tři stupně, kde nejnižší výkon odpovídal hodnotě proudu 0,2 A, střední výkon odpovídal

hodnotě proudu 0,3 A a nejvyšší výkon odpovídal hodnotě proudu 0,4 A. Hodnoty získaných koncentrací se vynesly do grafu v závislosti na stupni výkonu, který je zde vyjádřen hodnotou proudu.

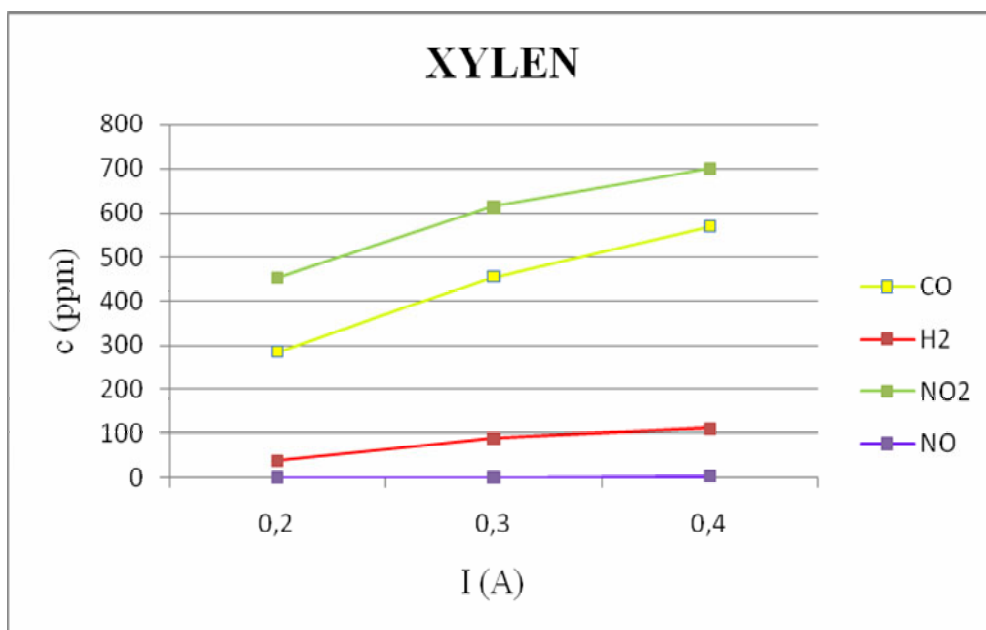
Pomocí tohoto měření se získal přehled vzniku nízkomolekulárních látek. Koncentrace C_xH_y se nepotvrdila ani u jedné použité látky. Z grafů znázorněných na obrázcích (Obr. 15, Obr. 16, Obr. 17) je patrné, že u rozkladu všech použitých látek došlo převážně ke generaci CO a NO_2 , které se projeví vysokou koncentrací a hodnoty koncentrací NO a H_2 byly o poznání menší.



Obr. 15 Hexan; graf závislosti změny koncentrace zachycených látek na zvyšujícím se výkonu



Obr. 16 Cyklohexan; graf závislosti změny koncentrace zachycených látek na zvyšujícím se výkonu



Obr. 17 Xylen; graf závislosti změny koncentrace zachycených látek na zvyšujícím se výkonu

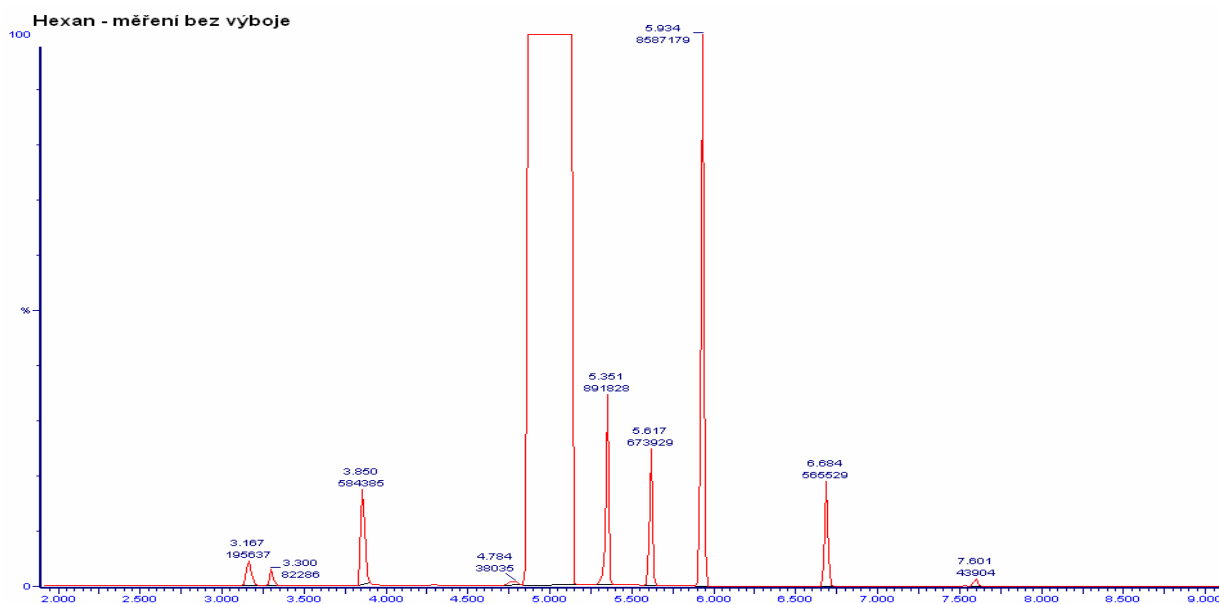
4.3 Analýza produktů pomocí GC/MS

4.3.1 Analýza pomocí sorpčních trubiček

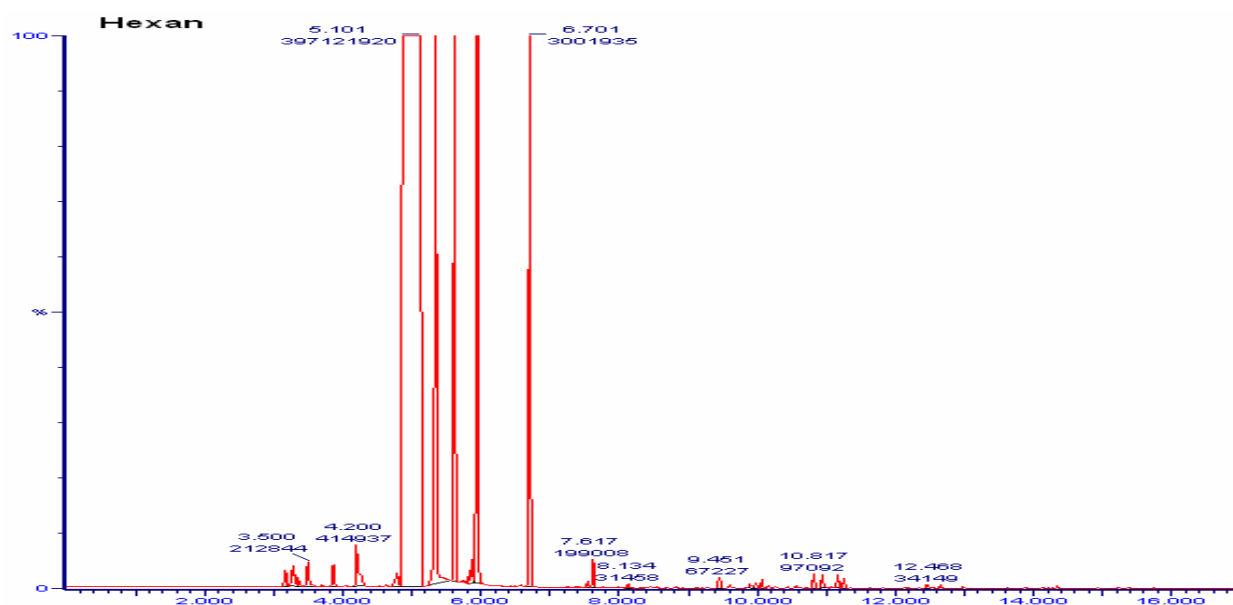
Sorpční trubičky pracují na principu adsorpce par těkavých organických látek na pevný sorbent, následuje desorpce vhodným rozpouštědlem a analýza plynovou chromatografií. Při tomto měření bylo použito sorpčních trubiček Orbo 32 Small s aktivním uhlím jako sorbentem a jako rozpouštědlo sirouhlík. Aktivní uhlí s nasorbovanými parami se rozpustilo v 2 ml sirouhlíku. Vzniklý sirouhlíkový extrakt byl analyzován pomocí přístroje GC-MS na Fakultě chemické VUT v Brně, Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí a byl do kolony dávkován metodou splitless. Nástřik byl prováděn pomocí mikrostříkačky a množství extraktu bylo 2 μ l + 2 μ l vzduchu. Podmínky analýzy jsou podrobně uvedeny v experimentálních podmínkách (3.4)

Úkolem tohoto měření bylo zjištění účinnosti rozkladu studované látky na zvyšujícím se výkonu reaktoru povrchového výboje.

Ukázka chromatogramů pro hexan bez výboje a s výbojem jsou pro ukázkou znázorněny na obrázcích (Obr. 18, Obr. 19). Kvalita těchto obrázků a i dalších uvedených chromatogramů v této práci není příliš velká z důvodů nemožného přenesení dat s hodnotami z programu pro vyhodnocení chromatogramů do programu potřebného k vytvoření grafu. Z grafu je patrné, že koncentrace některých látek překročila meze stanovitelnosti (příliš velká koncentrace, píky mají useklý vršek). Proběhlo stanovení vzniklých látek rozkladu hexanu jak bez výboje, kde se zjistila velikost plochy píku hexanu, která se dále porovnávala s velikostí ploch píků hexanu při měření s výbojem o různých stupních výkonu. Sledovala se účinnost rozkladu hexanu.



Obr. 18 Chromatogram pro vzorek hexanu odebraný bez použití výboje při průtoku dusíku 0,5 l/min a průtoku vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).



Obr. 19 Chromatogram pro vzorek hexanu odebraný při použití výboje o nejvyšším výkonu při průtoku dusíku 0,5 l/min a průtoku vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

V tabulce (Tabulka 2) jsou znázorněna data naměřená pro hexan bez výboje. Tabulka obsahuje retenční čas (což je celkový čas, který příslušná látka stráví v separační koloně), název identifikované látky a procentuální shodu, která udává, s jakou jistotou je daná látka určena pomocí programu v počítači. Zde je důležitá hodnota plochy píku hexanu pro další porovnání s plochami hexanu při použití výboje. Tato hodnota je zvýrazněna červeně.

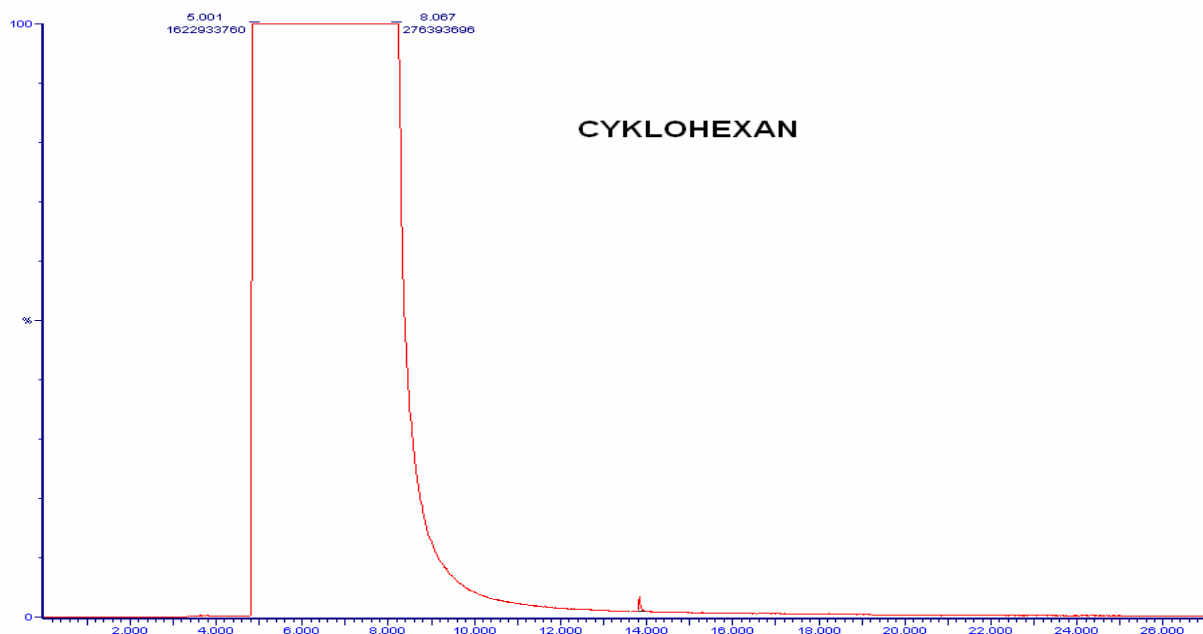
Tabulka 2 Naměřená data pro hexan bez použití výboje.

čas (s)	látko	shoda (%)	plocha
3,300	sirouhlík	89,5	82286
3,850	ethanol	85,3	584385
5,034	sirouhlík	80,5	431224128
5,351	2-methylpentan	83,7	891828
5,934	hexan	92,7	8587179
6,684	methylcyklopentan	89,9	565529
7,601	cyklohexan	82,1	43904

Tabulka (Tabulka 3) znázorňuje porovnání plochy píku hexanu bez výboje s plochami píků hexanu při výboji. Při měření se měnil výkon. Pomocí těchto údajů se dala vypočítat účinnost rozkladu hexanu při různých výkonech. Z výsledků je patrné, že se vzrůstajícím výkonem klesá účinnost rozkladu hexanu.

Tabulka 3 Porovnání účinnosti rozkladu hexanu pro různé typy výkonu.

	plocha píku hexanu	účinnost (%)
malý v.	1190137	87
střední v.	2035227	76
vysoký v.	3008140	65



Obr. 20 Chromatogram pro vzorek cyklohexanu odebraný při použití výboje o nejvyšším výkonu při průtoku dusíku 0,5 l/min a průtoku vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

Stejnou metodou bylo postupováno i u cyklohexanu a xylenu, ale zde došlo při analýze k úplnému překrytí hodnot látek sirouhlíkem. V chromatogramu obou látek pík sirouhlíku úplně překryl ostatní píky a nebylo možno analyzovat překryté látky, proto vyhodnocení těchto chromatogramů nebylo možné. Ukázka takového chromatogramu pro cyklohexan je na obrázku (Obr. 20).

4.3.2 Analýza pomocí SPME – rozbor studovaných látek

Analýza pomocí SPME je velmi jednoduchá a rychlá. Studované látky se rozložily v reaktoru povrchového výboje a vzniklá směs látek se nasorbovala na SPME vlákno. Z SPME vlákna byla analyzována pomocí plynového chromatografu s hmotnostní detekcí. Zde se dané látky desorbovaly podle teploty varu jednotlivých látek. Podrobné nastavení všech měřících přístrojů je podrobně popsáno v kapitole experimentální podmínky (3.4).

Pomocí této analýzy se získal částečný přehled produktů, na které se studované látky rozložily za pomoci povrchového výboje. Všechna tato měření byla prováděna pro nastavení průtoků: dusík (nosný plyn) 0,5 l/min, vzduch (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min). Výkon reaktoru byl nastaven na nejvyšší hodnotu, která odpovídá hodnotě proudu 0,4 A na univerzálním plazma reaktoru.

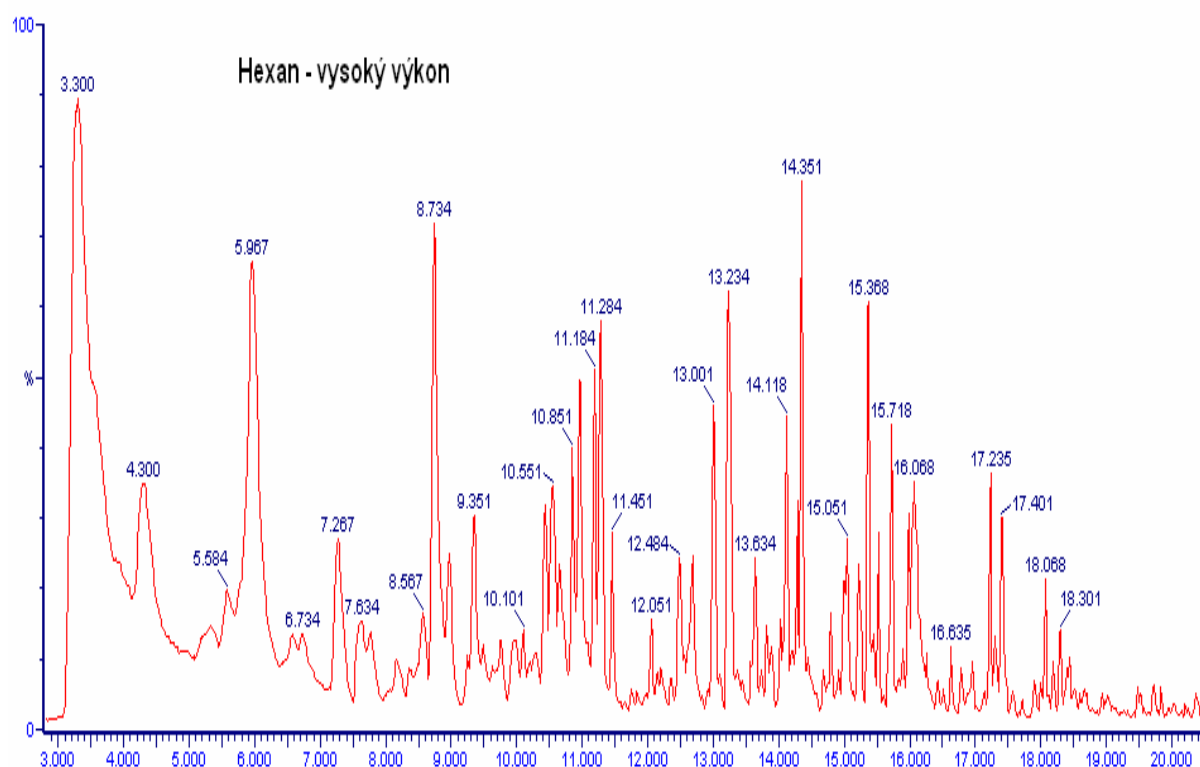
Ukázky vzniklých chromatogramů jsou demonstrovány na obrázcích (Obr. 21, Obr. 22, Obr. 23) Takto získané chromatogramy rozkladu jednotlivých látek byly pomocí počítače a speciálního programu analyzovány a byly identifikovány názvy látek pro jednotlivé píky a procentuální shoda s chromatogramem čisté látky, které jsou uloženy v knihovnách tohoto programu.

Seznamy identifikovaných látek rozkladu hexanu, cyklohexanu a xylenu spolu s určeným retenčním časem a příslušnou shodou jsou ukázány v tabulkách (Tabulka 4, Tabulka 5, Tabulka 6).

Původní domněnka o vzniklých produktech rozkladu těchto látek se částečně potvrdila. Očekávané látky byly převážně plynné uhlovodíky, sloučeniny benzenu a alkoholy. Identifikované látky rozkladu hexanu s největší procentuální shodou jsou vypsány v tabulce (Tabulka 4). Rozkladem hexanu došlo za prvé k jeho cyklizaci a vznikly převážně sloučeniny benzenu a furanu a za druhé k navázání některé skupiny látek za vzniku převážně alkoholů a ketonů. Látky vzniklé rozkladem cyklohexanu jsou demonstrovány v tabulce (Tabulka 5) Rozklad cyklohexanu nám přinesl opět látky typu alkoholů a ketonů a došlo zde i k rozbourání cyklické formy za vzniku především furanů, ale také necyklických uhlovodíků. U xylenu k rozbourání cyklické formy došlo jen málo, což potvrzují i vzniklé látky, které jsou převážně typu sloučenin benzenu nebo cyklohexanu. Tyto látky je možné vidět v tabulce (Tabulka 6).

V jednotlivých tabulkách jsou zeleně zvýrazněny ty látky, které dosáhly v příslušném chromatogramu největší hodnoty intenzity.

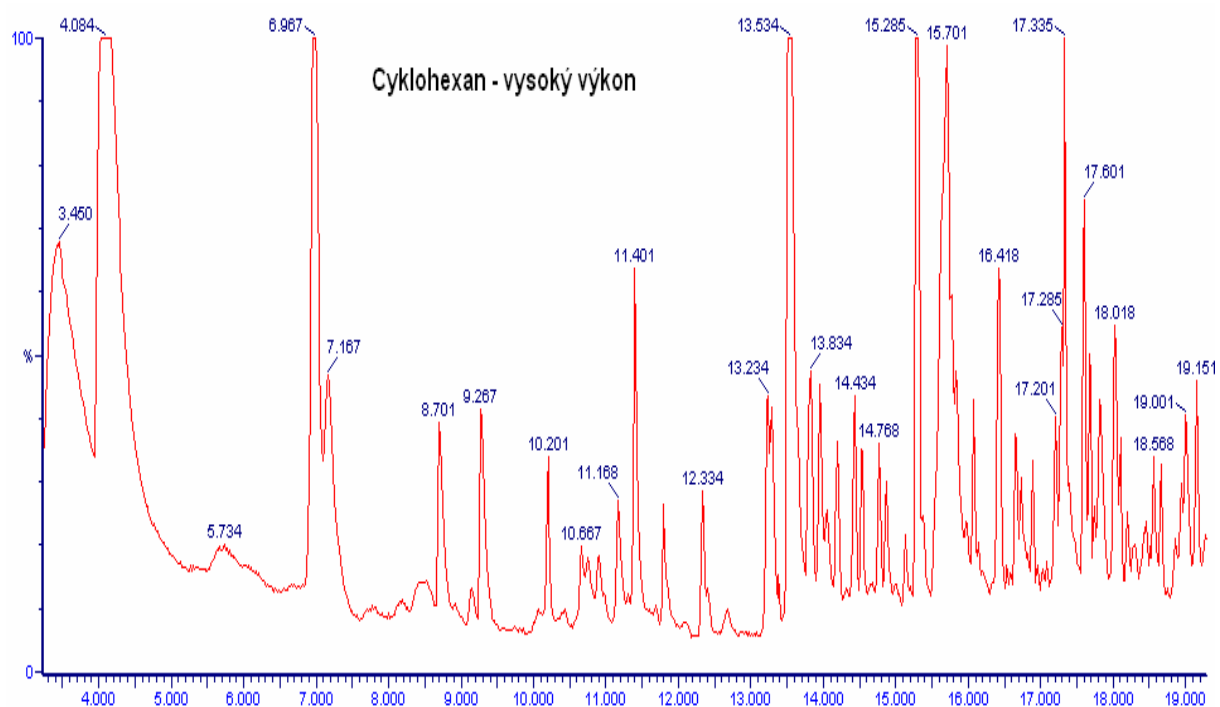
Z analyzovaných chromatogramů se pro vyhodnocení braly pouze látky s největší procentuální shodou. Ukázky vyhodnocení celých chromatogramů pro každou látku jsou demonstrovány v příloze 1, 2 a 3.



Obr. 21 Chromatogram pro vzorek hexanu odebraný při použití výboje o nejvyšším výkonu při průtoku dusíku 0,5 l/min a průtoku vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

Tabulka 4 Seznam identifikovaných látek rozkladu hexanu s největší procentuální shodou.

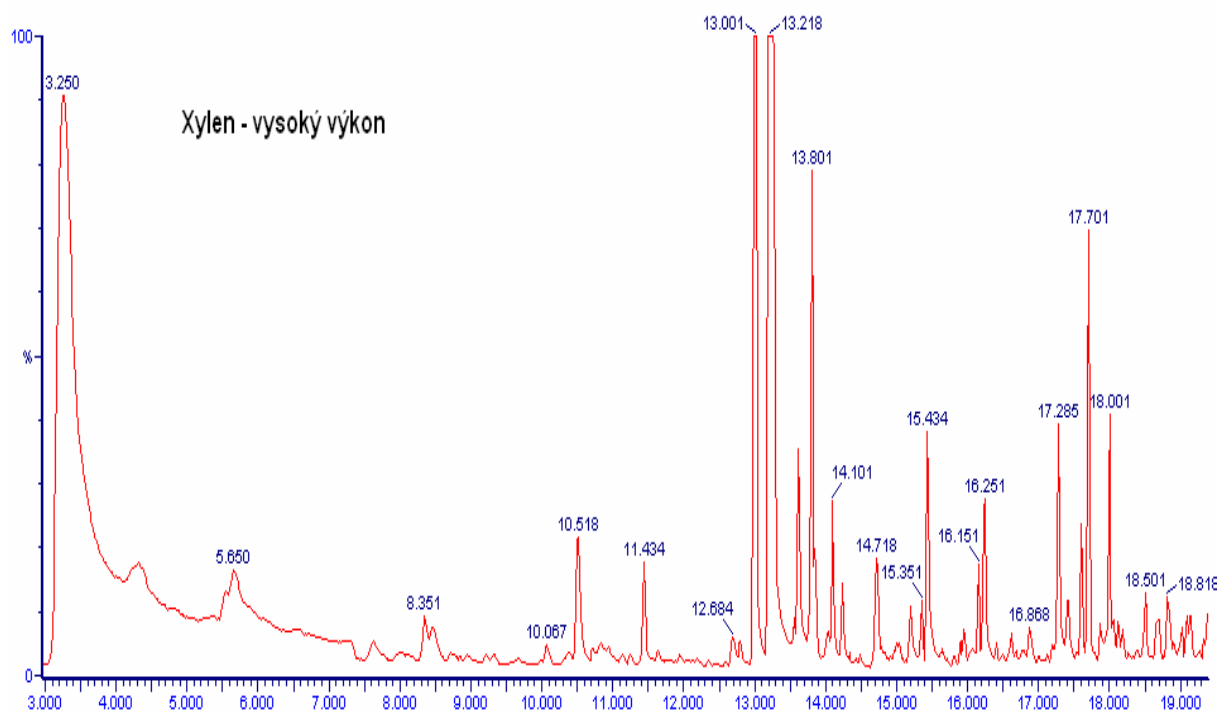
t (s)	identifikovaná látka	shoda (%)
3,300	oxidy dusíku	86,5
3,734	2-hexen	87,9
5,967	hexan	88,8
8,734	2,5-dihydro-2,5-dimethylfuran	90,2
9,251	4-methyl-3-pentanal	90,8
10,951	2-hexanon	90,0
11,184	3-hexanol	89,2
11,284	2-hexanol	88,3
12,484	2-hexen-1-ol	90,4
13,234	1,3-dimethylbenzen	96,4
14,351	2,5-hexandion	89,8
15,051	dihydro-5-methyl-2(3H)-furanon	96,2
15,368	2-pentanon	85,8
15,518	5,5-dimethyl-2(3H)-furanon	90,3
17,235	5-ethyl-dihydro-2(3H)-furanon	90,3
18,068	dihydro-3,5-dimethyl-2(3H)-furanon	87,3



Obr. 22 Chromatogram pro vzorek cyklohexanu odebraný při použití výboje o nejvyšším výkonu při průtoku dusíku 0,5 l/min a průtoku vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

Tabulka 5 Seznam identifikovaných látek rozkladu cyklohexanu s největší procentuální shodou.

t (s)	identifikovaná látka	shoda (%)
3,45	oxidy dusíku	85,8
4,084	2-methylcyklohexanon	85,3
6,967	hexan	85,5
9,267	2-cyklohexen-1-on	95,3
10,667	dihydro-5-methyl-2(3H)-furanon	90,6
11,401	cyklohexanol	98,5
13,534	2-hydroxycyklohexanon	81,6
14,518	1,2-pentandiol	85,5
14,868	1,6-hexandiol	84,8
15,285	dihydro-4-methyl-2(3H)-furanon	85,5
15,701	1,2-cyklohexandiol	89,5
16,735	1,5-pentandiol	91,3
17,335	3-hydroxycyklohexanon	93,6
17,601	4-hydroxycyklohexanon	93,5
19,151	cyklopentandiol	90,4



Obr. 23 Chromatogram pro vzorek xylenu odebraný při použití výboje o nejvyšším výkonu při průtoku dusíku 0,5 l/min a průtoku vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

Tabulka 6 Seznam identifikovaných látek rozkladu xylenu s největší procentuální shodou.

t (s)	identifikovaná látka	shoda (%)
3,250	oxidy dusíku	84,3
10,518	2-propenylidencyklobuten	95,6
13,001	ethylbenzen	97,0
13,218	1,3-dimethylbenzen	97,0
13,618	2-methylcyklopentanol	95,6
14,101	dihydro-2(3H)-furanon	93,0
14,718	dihydro-3-methylen-2,5-furandion	96,8
15,431	benzaldehyd	96,8
15,901	1,4-butandiol	89,9
17,601	1-fenylethanon	94,2
17,701	4-methylbenzaldehyd	97,9
18,501	3-hydroxycyklohexanon	87,9
20,685	1,4-benzendicarboxaldehyd	93,5

4.3.3 Analýza pomocí SPME – závislost na výkonu

Touto metodou se studovala závislost ploch píků identifikovaných látek vzniklých rozkladem VOC na výkonu výboje za stejných průtokových podmínek. Nastavení průtoku plynů bylo u tohoto experimentu následující: dusík (nosný plyn) 0,5 l/min, vzduch (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min). Analýza byla prováděna pro všechny tři látky (hexan,

cyklohexan, xylen) a proměnným faktorem u tohoto experimentu byl výkon, který se měnil ve třech stupních, které odpovídaly hodnotám proudu (0,2 A, 0,3 A a 0,4 A) nastaveném na univerzálním plasma reaktoru. Po vyhodnocení se posuzovaly zjištěné plochy píků identifikovaných látek v chromatogramu příslušných látek v závislosti na stupni výkonu reaktoru.

Plánem této části měření bylo porovnání vlivu jednotlivých výkonů na rozklad jednotlivých látek a zjištění stupně výkonu, při kterém dochází k nejlepšímu rozkladu. Při měření došlo k selhání některých SPME vláken a tyto výsledky se nedaly vyhodnotit. Jedná se o analýzu cyklohexanu a xylenu při středním výkonu a analýzu hexanu při nízkém výkonu.

Z tabulek (Tabulka 7, Tabulka 8, Tabulka 9) je možné vyčíst, že u většiny vzniklých látek plocha píku při vysokém výkonu je menší než při nižším výkonu. Z těchto výsledků lze usoudit, že nejúčinnějšímu rozkladu látek dochází při nízkém výkonu, což jen potvrzuje výsledek, kterého jsme dosáhli při měření pomocí sorpčních trubiček, kdy rozklad hexanu byl nejúčinnější při nízkém výkonu. U porovnání ploch píků látek vzniklých rozkladem hexanu je u některých identifikovaných látek plocha píku při středním výkonu menší než u vysokého, ale tento rozdíl ploch je převážně zanedbatelný, nejedná se o velký rozdíl ploch.

Tabulka 7 Seznam ploch píků identifikovaných látek rozkladu hexanu za různých stupňů výboje

látk a / plocha	hexan	2,5-dihydro-2,5-dimethylfuranon	2-hexene	2-hexanol	2-hexanon
střední v.	3547031	1929310	1182774	726373	667724
vysoký v.	4432238	1887760	252781	785112	692070

látk a / plocha	NO _x	3-methyl-2,4-pentadion	2-pentanon	5-ethyl-dihydro-2(3H)-furanon	2-hexen-1-ol	p-xylen
střední v.	9105378	668337	709808	274622	454911	69906
vysoký v.	8479019	662822	638405	309596	434033	1169511

Tabulka 8 Seznam ploch píků identifikovaných látek rozkladu cyklohexanu za různých stupňů výboje

látk a/ plocha	NO _x	2-hydroxycyklohexanon	2-cyklohexen-on	1,6-hexandiol
malý v.	9747121	2642038	504556	323378
vysoký v.	2798210	2382473	264060	113004

látk a/ plocha	1,5-pentandiol	3-hydroxycyklohexanon	cyklopentandiol	1,2-cyklohexandiol
malý v.	469624	607393	56058	181750
vysoký v.	61969	662709	56466	198982

Tabulka 9 Seznam ploch píků identifikovaných látek rozkladu xylenu za různých stupňů výboje

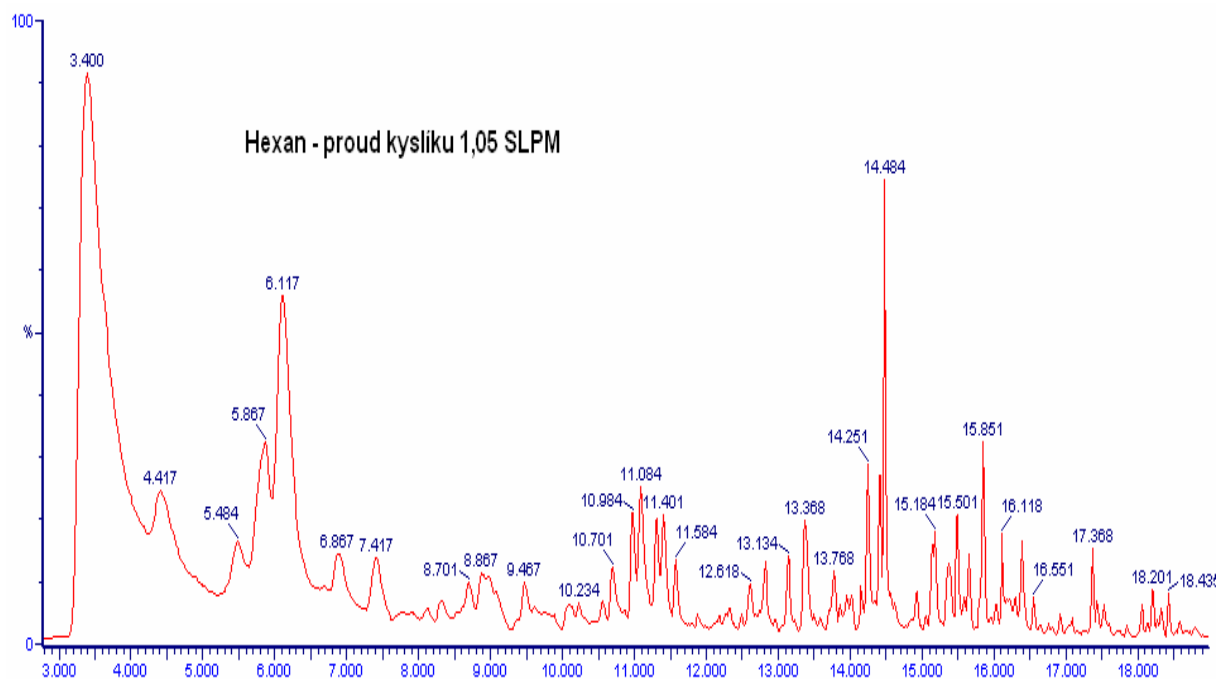
látko/ plocha	methylbenzen	benzaldehyd	4-methylbenzaldehyd	cyklohexanol
malý v.	658447	693613	996454	448672
vysoký v.	339555	464716	626597	316648

látko/ plocha	NO _x	2-hexanol	ethylbenzen	1,3-dimethylbenzen
malý v.	11860120	9664434	6293326	21323132
vysoký v.	8598638	558584	2721616	7845374

4.3.4 Analýza pomocí SPME – závislost rozkladu látek při změně proudu kyslíku

Dalším zkoumaným vlivem na rozklad VOC je jeho závislost na proudu kyslíku, obsaženého ve vzduchu, který vstupuje společně se směsí nosného plynu a parami studované látky do reaktoru. Proud nosného plynu se nemění a zůstává na hodnotě 0,5 l/min. Měření probíhalo pro dvě různé hodnoty vstupujícího kyslíku. Vzduch složený z kyslíku a dusíku měl následující rozložení, zaprvé kyslík 0,35 l/min + dusík 3,15 l/min a za druhé kyslík 1,05 l/min + dusík 2,45 l/min. Výsledkem měření je porovnání vlivu změny proudu kyslíku na rozklad studovaných látek, které se zhodnotí pomocí velikostí ploch píků identifikovaných látek.

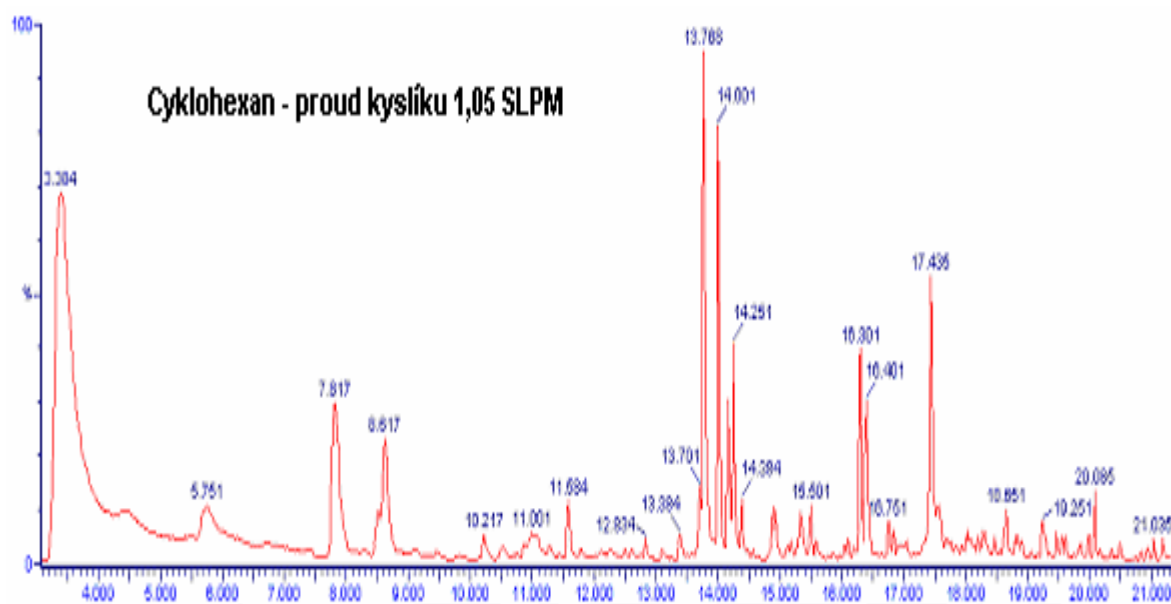
Ukázky chromatogramů pro hexan, cyklohexan a xylen získaných při analýze s nastaveným průtokem kyslíku na hodnotu 1,05 l/min jsou znázorněny na obrázcích (Obr. 24, Obr. 25, Obr. 26). V tabulkách (Tabulka 10, Tabulka 11, Tabulka 12) jsou vypsány plochy píků některých látek vzniklých rozkladem použitých VOC. Tabulky srovnávají plochy píků jednotlivých látek při průtoku kyslíku 0,35 l/min a 1,05 l/min. Celkově se očekává, že při průtoku kyslíku 1,05 l/min bude koncentrace látek s obsahem kyslíku jako alkoholy a ketony větší než u průtoku kyslíku 0,35 l/min a naopak koncentrace látek, které neobsahují kyslík, bude v opačném pořadí. Tato teorie se nejvíce prokázala u xylenu. U cyklohexanu jsou až na výjimky určené plochy při obou průtocích kyslíku přibližně stejné nebo s malým rozdílem, který je zanedbatelný. Dá se tedy říci, že rozklad cyklohexanu tolik ovlivněn průtokem kyslíku není. Naopak je tomu u rozkladu hexanu, kde je vidět u některých látek značného rozdílu plochy při změně průtoku kyslíku. Ovšem zde se nepotvrdila domněnka, že se zvyšujícím průtokem kyslíku bude přibývat koncentrace látek s obsahem kyslíku. Z výsledků u hexanu je patrné, že dochází nezávisle k úbytku i nárůstu koncentrace látek s obsahem kyslíku i bez něj nezávisle na proudu přiváděného kyslíku do výboje.



Obr. 24 Chromatogram pro vzorek hexanu odebraný při použití výboje o středním výkonu při průtoku dusíku 0,5 l/min a průtoku vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,45 l/min + kyslík 1,05 l/min).

Tabulka 10 Seznam ploch píků identifikovaných látek rozkladu hexanu při různých průtocích kyslíku.

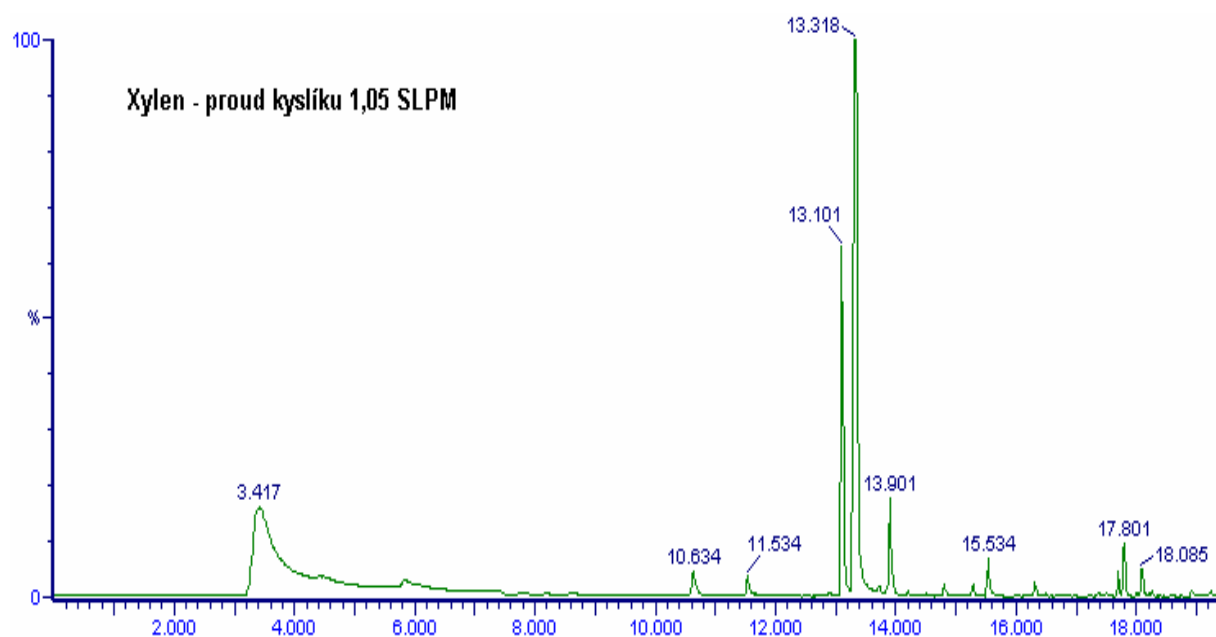
t (s)	identifikovaná látka	O ₂ = 1,05 l/min	O ₂ = 0,35 l/min
		plocha píku	plocha píku
3,300	NO _x	16012194	10222242
4,300	2-hexanol	2878970	2350331
6,867	2-hexene	782631	637851
8,867	2,5-dihydro-2,5-dimethyl-furan	782631	637851
9,467	4-methyl-3-pentanal	631769	446319
11,084	2-hexanon	587693	489765
13,368	1,3-dimethylbenzen	454570	201930
14,484	2,5-hexandion	1223409	1313905
16,385	3-methylpentanal	191570	266138
17,368	5-ethyl-dihydro-2(3H)furanon	173294	211816
19,618	benzaldehydethyl	79197	76102



Obr. 25 Chromatogram pro vzorek cyklohexanu odebraný při použití výboje o středním výkonu při průtoku dusíku 0,5 l/min a průtoku vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,45 l/min + kyslík 1,05 l/min).

Tabulka 11 Seznam ploch píků identifikovaných látek rozkladu cyklohexanu při různých průtocích kyslíku.

t (s)	identifikovaná látka	O ₂ = 1,05 l/min	O ₂ = 0,35 l/min
		plocha	plocha
3,367	NO _x	15095395	14578892
5,734	2-butenal	995870	1430859
6,734	2-hexanol	319298	389862
7,817	cyklohexan	2034172	2145952
8,617	3-methylbutanal	1341525	1468691
13,768	cyklohexanol	2161960	2649012
14,001	2-methylcyklopentanol	1523681	1946984
16,301	2-hydroxycyklohexanon	727668	838085
17,435	dihydro-4-methyl-2(3h)furanon	1350425	1571421
18,651	3-hydroxycyklohexanon	266478	297929
19,668	cyklobutanol	586325	364512



Obr. 26 Chromatogram pro vzorek xylenu odebraný při použití výboje o středním výkonu při průtoku dusíku 0,5 l/min a průtoku vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,45 l/min + kyslík 1,05 l/min).

Tabulka 12 Seznam ploch píků identifikovaných látek rozkladu xylenu při různých typech průtoku kyslíku

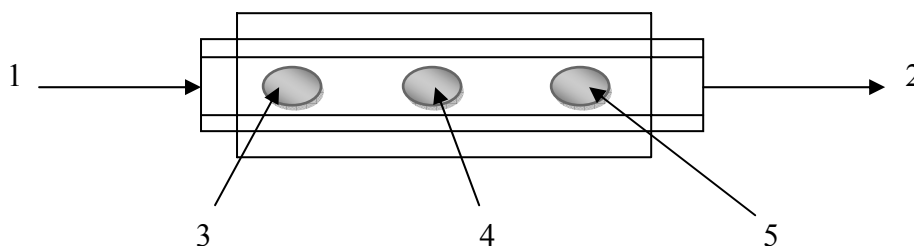
t (s)	identifikovaná látka	O ₂ = 1,05 l/min	O ₂ = 0,35 l/min
		plocha	plocha
3,417	NO _x	13225040	11302554
5,851	2-hexanol	2583074	2095119
10,634	methylbenzen	438400	460704
13,101	ethylbenzen	3408974	3490539
13,318	1,3-dimethylbenzen	10534273	10469233
13,901	p-xylen	1004762	954246
14,801	dihydro-3-methylen-2,5-furandion	185746	179869
15,534	benzaldehyd	392805	433194
17,801	4-methylbenzaldehyd	451345	453795
19,568	ethylbenzaldehyd	68841	37220
19,935	3-fenyl-2-propenal	356421	489562
21,768	1,2-dimethyl-3-nitrobenzen	236985	456214

4.4 Diagnostika plazmatu

Tato část práce je zaměřena na určení některých základních parametrů plazmatu z naměřených emisních spekter. Jedná se především o zjištění vibrační a rotační teploty plazmatu a určení jejich závislostí na poloze snímání spektra a na hodnotě výkonu reaktoru.

Při vyhodnocení spekter se vycházelo především z dobře viditelných spekter druhého pozitivního systému dusíku (N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$)).

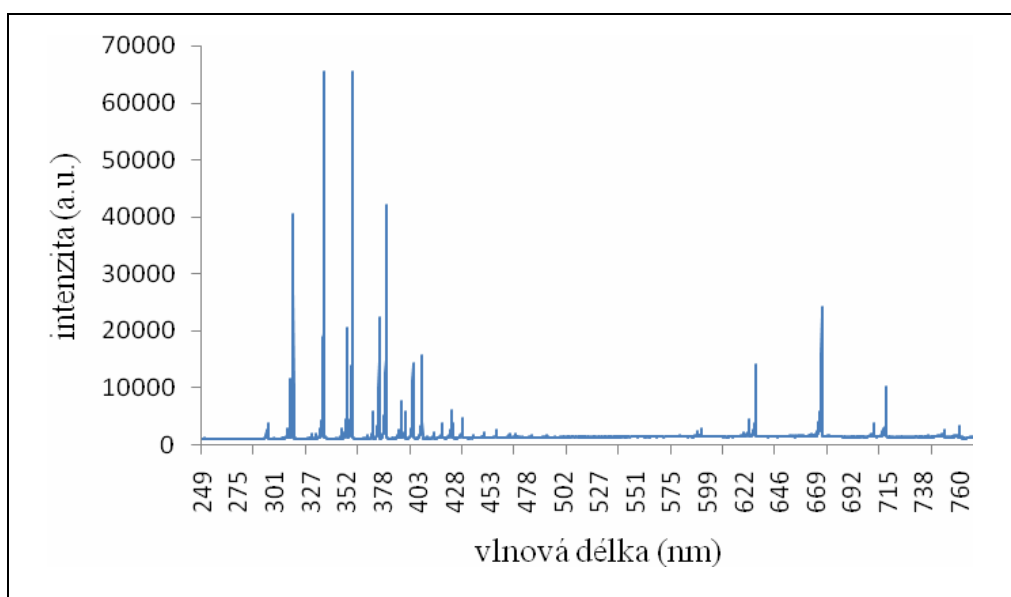
Pro pořizování spekter byly použity tři polohy snímání výboje, které jsou znázorněny na obrázku (Obr. 27). Poloha číslo 1 je umístěna 3 cm od otvoru pro přívod plynu, poloha číslo 2 je uprostřed a poloha číslo 3 je umístěna 3 cm od místa pro odvod plynu. Nastavení proudu plynů se i při tomto měření neměnilo, nosný plyn dusík 0,5 l/min, průtok vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).



Obr. 27 Ukázka poloh na reaktoru při snímání emisních spekter; 1 – přívod plynů, 2 – odvod plynů, 3 – poloha číslo 1 (3 cm od přívodu pro plyn), 4 – poloha 2 (uprostřed), 5 – poloha 3 (3 cm od odvodu pro plyn).

Měření probíhalo nejprve pro samostatný dusík bez přítomnosti VOC. Měření se uskutečnilo pomocí optického Spektrometru TRIAX 550. Pro všechna měření byla použita optická mřížka s hustotou 1200 čar/nm. Vstupní šterbina monochromátoru byla nastavena v rozmezí 30–50 μm . Rozsah snímaného spektra bylo 9 s.

Ukázka naměřeného spektra pro polohu číslo 1 je možné vidět na obrázku (Obr. 28).



Obr. 28 Ukázka naměřeného spektra pro dusík v poloze 1; průtoky nastaveny na dusíku 0,5 l/min a průtok vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

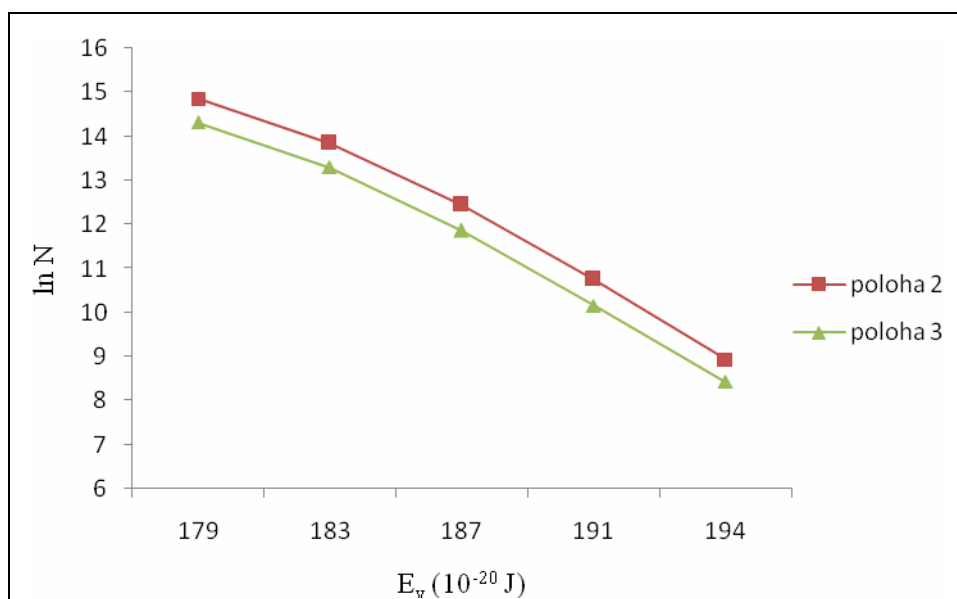
4.4.1 Vibrační teplota

Určení vibrační teploty z naměřených spekter bylo provedeno pomocí vztahů v kapitole 2.4. Vibrační teplota byla stanovena v závislosti na poloze snímání výboje. Ukázka potřebných veličin pro výpočet vibrační teploty je uvedena v tabulce (Tabulka 13). Tyto hodnoty jsou ze spekter získány pomocí vytvořeného programu, který nám tyto data ze spektra zjistí a vypočítá požadované veličiny, které jsou potřebné k výpočtu vibrační teploty.

Tabulka 13 Hodnoty veličin pro stanovení vibrační teploty ze spektra druhého pozitivního systému N_2 pro polohu číslo 3

λ (nm)	přechod	E (10^{-20} J)	A ($v^I v^{II}$)
380,4	0-2	179,09	$3,56 \cdot 10^6$
375,4	1-3	183,068	$4,93 \cdot 10^6$
370,9	2-4	186,955	$4,04 \cdot 10^6$

Na obrázku (Obr. 29) je znázorněna ukázka pyrometrických přímek pro stanovení vibrační teploty. Je tam znázorněna pouze pro polohu 2 a 3, neboť poloha 1 by v grafu překrývala polohu 3. Chyby vibračních teploty byly posléze stanoveny z chyb pyrometrické přímky pomocí lineární regrese.



Obr. 29 Závislost relativní populace stavu molekulárního dusíku na energii jednotlivých vibračních termů pro polohy 2 a 3

V tabulce (Tabulka 14) jsou zaznamenány zjištěné výsledky spočítaných hodnot vibrační teploty v závislosti na poloze snímání spektra. Vibrační teplota má největší hodnotu v poloze číslo 1, tato poloha se nachází nejbližší u vstupu plynu a je tedy možné říci, že v této poloze dochází největšímu počtu excitací a ionizací v plazmatu, ovšem tato teplota se moc výrazně neliší s teplotami v ostatních polohách. Rozdíl teplot je mnohem menší než celková chyba měření, je tedy možné tyto teploty zprůměrovat a říci, že vibrační teplota se v závislosti na poloze snímání nijak zvlášť nemění a její hodnota je stanovena na 1880 ± 140 K.

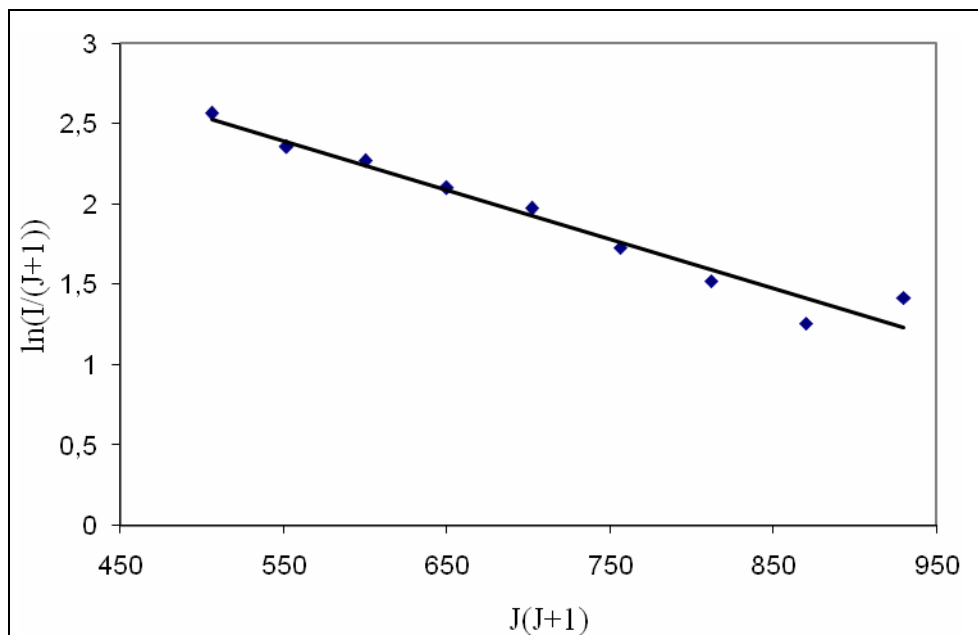
Tabulka 14 Hodnoty vibračních teplot v závislosti na poloze snímání spektra

poloha snímání	vibrační teplota (K)
1	1930±140
2	1860±140
3	1860±130

4.4.2 Rotační teplota

Rotační teplota byla opět stanovena pomocí vztahů uvedených v kapitole 2.4. Pro identifikaci rotačních čar bylo využito přechodu 0-2 druhého pozitivního systému dusíku.

Ukázka pyrometrické přímky pro stanovení rotační teploty je demonstrována na obrázku (Obr. 30). Graf je znázorněn pro polohu číslo 1. Opět byla chyba rotační teploty stanovena z lineární regrese přímky.



Obr. 30 Graf závislosti $\ln(I/(J+1))$ na $J(J+1)$ pro polohu číslo 1

Závislost rotační teploty na poloze snímání spektra je demonstrována v tabulce (Tabulka 15), kde je patrné, že se teplota mění v závislosti na poloze snímání spektra. Je vidět, že se teplota snižuje s postupně narůstající vzdáleností od přívodu plynu, avšak změna této teploty je poměrně malá a lehce zanedbatelná oproti chybě, a proto je opět možné tuto teplotu zprůměrovat a říci, že hodnota rotační teploty byla stanovena na 840±80 K.

Tabulka 15 Hodnoty rotačních teplot v závislosti na poloze snímání spektra

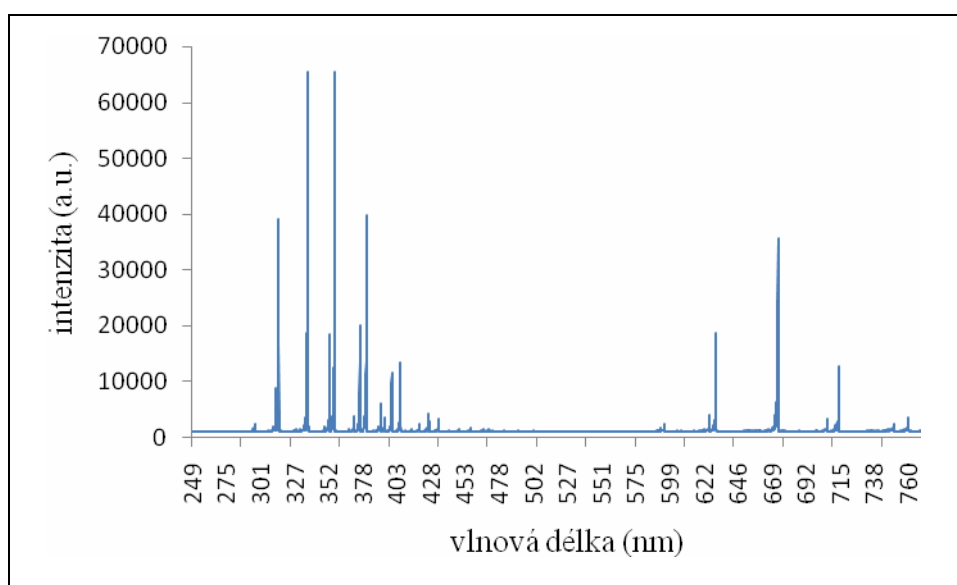
poloha	rotační teplota (K)
1	860±70
2	850±90
3	820±70

4.5 Diagnostika plazmatu za přítomnosti látek získaných rozkladem VOC

Cílem této části měření bylo analyzovat parametry plazmatu za přítomnosti látek získaných rozkladem VOC pomocí povrchového výboje. Látky použité pro rozklad byly opět hexan, cyklohexan a xylen. Měření spekter bylo prováděno v závislosti na měnící se poloze snímání, ale také v závislosti na různé hodnotě výkonu.

4.5.1 Identifikace spekter

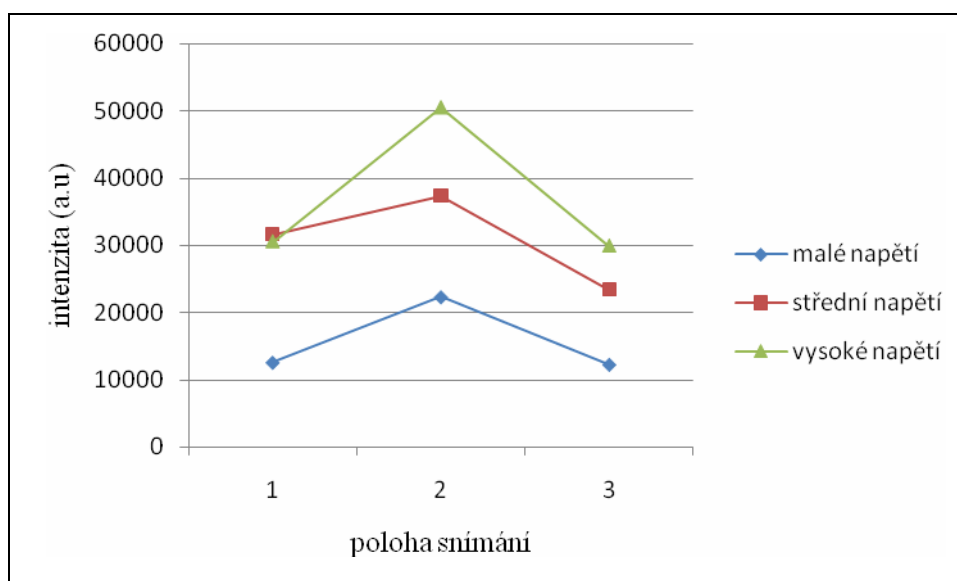
Z výsledků analýzy pomocí GC-MS, které již bylo provedeno a vyhodnoceno, se očekávalo ve spektru zjištění některých jednodušších molekul jako CH, OH, atd. V naměřených spektrech všech látek se podařilo identifikovat pouze spektrální systém dusíku, atomární kyslík a v poloze 316 nm látka, která nebyla identifikovaná. Ukázka takového naměřeného spektra je možné vidět na obrázku (Obr. 31).



Obr. 31 Ukázka naměřeného emisního spektra hexanu; průtoky nastaveny na dusíku 0,5 l/min a průtok vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min), poloha 2, střední výkon

Součástí vyhodnocení je i závislost intenzity identifikovaných spektrálních systému ve snímaném emisním spektru.

Závislost intenzity pro druhý pozitivní systém dusíku N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) je znázorněna na obrázku (Obr. 32). Závislost této intenzity vyšla pro všechny látky stejně a proto je tato závislost ukázána jen pro xylen. Z grafu je vidět, že největší hodnota intenzity byla naměřena při poloze 2, tedy uprostřed elektrody, kde dosahovala intenzita nejvyšších hodnot. Pokud se zaměříme na stupeň výkonu, platí, že v poloze 2 a 3 intenzita roste s rostoucím výkonem. Naopak v poloze jedna dochází k úkazu, že největší hodnota intenzity se získala při středním výkonu. Tento fakt se potvrdil u hodnot všech látek.



Obr. 32 Ukázka závislosti intenzity druhého systému pozitivního dusíku pro přechod 0-2 na poloze snímání spektra pro různé stupně výkonu pro xylen

4.5.2 Určení vibrační a rotační teploty při měření s VOC

Postup při stanovení rotační a vibrační teploty byl u tohoto experimentu obdobný jako v kapitole předešlé. Zde se ovšem snímalo emisní spektrum při použití výboje s rozkladem VOC. Nastavení průtokoměrů bylo následující: nosný plyn dusík 0,5 l/min, průtok vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

Tabulky (Tabulka 16, Tabulka 17, Tabulka 18) popisují vypočítané hodnoty rotačních a vibračních teplot pro hexan, cyklohexan a xylen.

Výsledné vypočítané hodnoty rotačních a vibračních teplot pro hexan jsou ukázány v tabulce (Tabulka 16). Z tabulky je vidět, že vibrační teplota klesá v každé poloze se zvyšujícím se výkonem. Naopak závislost vibrační teploty na poloze pro jednotlivé výkony je nepatrná a rozdíly v hodnotách nejsou tak velké jako celková chyba měření a je možné tyto výsledky zprůměrovat. Je možné tedy říci, že hodnota vibrační teploty pro malý výkon je 1800 ± 90 K, střední výkon 1710 ± 110 K a malý výkon 1680 ± 120 K. Rotační teplota dosahuje nejvyšší hodnoty 930 ± 170 K pro malý výkon v poloze 1. Z tabulky je vidět, že rotační teplota klesá jak se zvyšujícím výkonem, tak s postupnou změnou polohy snímání (oddalování od otvoru pro vstup plynu).

Tabulka 16 Hodnoty rotačních a vibračních teplot pro hexan

poloha	Malý výkon		Střední výkon		Vysoký výkon	
	Tr.	Tv.	Tr.	Tv.	Tr.	Tv.
1	930 ± 170	1800 ± 90	830 ± 90	1750 ± 110	770 ± 80	1750 ± 100
2	840 ± 120	1720 ± 90	760 ± 60	1670 ± 110	770 ± 50	1640 ± 130
3	700 ± 50	1880 ± 80	710 ± 70	1710 ± 110	770 ± 50	1644 ± 130

Výsledné vypočítané hodnoty rotačních a vibračních teplot pro cyklohexan jsou ukázány v tabulce (Tabulka 17). U cyklohexanu je možné říci s ohledem na velkou chybu měření, že se zde rotační teplota neměnila ani v závislosti na poloze snímání spektra ani v závislosti

na zvyšujícím se výkonu. Po zprůměrování vyšla rotační teplota 740 ± 90 K. Vibrační teplota je zde nejvyšší při malém výkonu, ale opět rozdíl teplot je mnohem menší než chyba měření. Po zprůměrování vyšla vibrační teplota 1700 ± 120 K.

Tabulka 17 Hodnoty rotačních a vibračních teplot pro cyklohexan

poloha	Malý výkon		Střední výkon		Vysoký výkon	
	Tr.	Tv.	Tr.	Tv.	Tr.	Tv.
1	790 ± 120	1790 ± 90	780 ± 80	1700 ± 110	750 ± 70	1700 ± 120
2	740 ± 100	1720 ± 100	710 ± 70	1620 ± 130	720 ± 80	1640 ± 130
3	700 ± 90	1830 ± 70	800 ± 90	1670 ± 110	670 ± 50	1660 ± 110

Výsledné vypočítané hodnoty rotačních a vibračních teplot pro xylen jsou ukázány v tabulce (Tabulka 18). Rotační teplota zde klesá se zvyšujícím se výkonem reaktoru. Její maximální hodnota je dosažena při malém výkonu v poloze 2. Tato závislost platí i pro vibrační teplotu, kde se dá opět s ohledem na velkou chybu tyto hodnoty zprůměrovat. Vibrační teplota má hodnotu 1700 ± 120 K.

Tabulka 18 Hodnoty rotačních a vibračních teplot pro xylen

poloha	Malý výkon		Střední výkon		Vysoký výkon	
	Tr.	Tv.	Tr.	Tv.	Tr.	Tv.
1	760 ± 90	1870 ± 80	750 ± 80	1700 ± 120	700 ± 80	1710 ± 120
2	880 ± 120	1670 ± 120	700 ± 80	1660 ± 130	710 ± 50	1630 ± 140
3	760 ± 70	1750 ± 100	700 ± 50	1660 ± 120	630 ± 40	1680 ± 110

Porovnáním vypočítaných teplot a zahrnutím velké chyby měření je možné se domnívat, že vlastnosti plazmatu se nijak výrazně nemění ani v závislosti na poloze snímá ani na stupni výkonu. Dá se říci, že tento vývoj za těchto podmínek se zdá být homogenní. Homogennost výboje je zřejmě způsobena poměrně malým přítokem par těkavé látky s nosným plynem do reaktoru a je možné, že při zvýšení tohoto průtoku bychom zaznamenali určité změny parametrů plazmatu.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studium a diagnostika parametrů povrchového výboje se zaměřením na aplikaci v oblasti rozkladu těkavých organických látek (VOC). Jako modelové látky byly pro tuto práci použity hexan, cyklohexan a xylen. Hexan patří k zástupci alifatických uhlovodíků, cyklohexan k alifatickým cyklickým uhlovodíkům a xylen je zástupcem aromatických uhlovodíků.

První zmínky o povrchovém výboji jsou známy teprve pár let, proto prvním důležitým úkolem této práce bylo sestavení vlastního reaktoru. Z technických důvodů bylo měření limitované dobou 1 minuty.

Zařízení pro experiment bylo složeno z několika částí. Jako nosný plyn byl použit dusík, který procházel přes zásobní lahev s VOC a odváděl páry VOC směrem do reaktoru. Před vstupem do reaktoru se tato směs plynů mísí se vzduchem. Celkový průtok plynů vstupujících do reaktoru byl 4 l/min. V reaktoru docházelo k rozkladu studovaných látek a směsi vzniklých látek ve formě plynu byly odebírány pomocí SPME vláken nebo sorpčních trubiček.

Pro analýzu vzniklých látek rozkladu bylo použito plynového chromatografu s hmotnostním detektorem. Analýzou bylo zjištěno, že se studované látky rozložily na plynné uhlovodíky, různé alkoholy, ketony, aldehydy, ale i sloučeniny benzenu. Zjišťovala se účinnost rozkladu VOC při zvyšujícím se výkonu reaktoru. Toto měření bylo vyhodnoceno pouze pro hexan. Výsledkem je, že se zvyšujícím výkonem klesá účinnost rozkladu VOC. Nejlépe se hexan rozkládal při malém výkonu, kde účinnost rozkladu byla 87%, ale naopak při vysokém výkonu byla účinnost 64%.

Dalšími důležitými parametry studie byly možné vlivy, které by mohli ovlivnit rozklad VOC, jako např. stupeň výkonu reaktoru nebo změna průtoku kyslíku. U všech látek bylo prokázáno porovnáním zjištěných ploch píků identifikovaných látek z výsledných chromatogramů, že více se generují látky při malém výkonu než při vysokém výkonu. Vliv změny proudu kyslíku působí na každou látku jinak. Domněnka, že při vyšším průtoku kyslíku bude vznikat více látek s obsahem kyslíku, se nejvíce potvrdila u xylenu. U cyklohexanu jsou až na výjimky určené plochy při obou průtocích kyslíku přibližně stejné nebo s malým rozdílem, který je zanedbatelný. Dá se tedy říci, že rozklad cyklohexanu tolik ovlivněn průtokem kyslíku není. Naopak je tomu u rozkladu hexanu, kde je vidět u některých látek značného rozdílu plochy při změně průtoku kyslíku. Ovšem zde se nepotvrdila domněnka, že se zvyšujícím průtokem kyslíku bude přibývat koncentrace látek s obsahem kyslíku. Z výsledků u hexanu je patrné, že dochází nezávisle k úbytku i nárůstu koncentrace látek s obsahem kyslíku i bez něj nezávisle na proudu přiváděného kyslíku do výboje.

Produkty rozkladu se také analyzovaly pomocí přístroje Testo 350 M/XL. Přístroj poskytl informace o koncentracích malých molekul CO, H₂, NO, NO₂, C_xH_y. Tímto přístrojem nebyla prokázána přítomnost C_xH_y, pouze u všech látek se zjistila velká koncentrace NO₂ a CO. Zajímavé je porovnání s diplomovou prací Lucie Polákové [15], která se zabývala studiem obloukového výboje, u kterého naopak vychází u všech látek vysoká koncentrace NO.

Závěrem se práce zabývala diagnostikou plazmatu generovaného ve formě povrchového výboje. Záření vystupující z plazmatu bylo vyhodnoceno pomocí optické emisní spektroskopie. Touto metodou bylo možné stanovit některé důležité parametry výboje, např. vibrační a rotační teplotu. Tyto teploty byly zjištěny jak pro výboj bez požití VOC, tak při jejich rozkladu. Ve spektrech se očekávalo zjištění některých jednodušších molekul jako CH, OH, atd. Tato úvaha se nepotvrdila a u všech spekter byly prokázány pouze spektrální

systém dusíku a atomární kyslík. Pro určení vibrační a rotační teploty byl použit přechod 0-2 druhého pozitivního systému dusíku ve spektrech. Hodnota rotační teploty byla stanovena na 840 ± 80 K a vibrační teplota na 1880 ± 140 K pro použití výboje bez přítomnosti VOC. Při použití VOC jsou hodnoty teplot rozdílné pro každou látku. Pohledem na obsah tabulek (Tabulka 16, Tabulka 17, Tabulka 18) s vypočítanými hodnotami teplot pro jednotlivé látky by se dalo říci, že nejvyšší hodnoty teplot se projeví při malém výkonu v poloze 1, kde je blízko prostor s přívodem plynu. Zde zřejmě dochází k největšímu počtu excitací a ionizací v plazmatu. Z výsledků je patrná velká chyba měření a je tedy v závislosti na chybě možné říci, že se vlastnosti plazmatu výrazně nemění ani s polohou snímání spektra ani se zvyšujícím výkonem reaktoru, proto je možné jednotlivé teploty pro jednotlivé látky zprůměrovat. Pro hexan byla zjištěna hodnota vibrační teploty 1730 ± 110 K a rotační teploty 790 ± 100 K. U cyklohexanu byla stanovena rotační teplota 740 ± 90 K. Vibrační teplota, zde byla nejvyšší při malém výkonu, ale opět rozdíl teplot je mnohem menší než chyba měření. Po zprůměrování byla vibrační teplota 1700 ± 120 K. U xylenu byla rotační teplota stanovena na hodnotu 730 ± 90 K a vibrační teplota 1700 ± 120 K. S neměnicími parametry se dá o tomto typu výboje prohlásit, že je homogenní. Ovšem není prokázáno, že s větším množstvím přiváděného plynu s obsahem VOC by se tyto parametry neměnily a výboj by se choval opět jako homogenní.

Zjištěné výsledky lze použít jako základ pro další, rozšířené studium rozkladu VOC v povrchovém výboji.

6 LITERATURA

- [1] Milan Aftanas, Elektrický proud v plynech [cit. 21.4.2008]. Dostupné na <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=3>.
- [2] František Krčma, Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace, Zpravodaj ČVS 2006/1-2 [cit. 21.4.2008]. Dostupné na http://vakspol.cz/z/downloads/zpr06_1-2.pdf.
- [3] Petr Kulháněk, Teorie plazmatu [cit. 22.4.2008]. Dostupné na <http://www.aldebaran.cz/studium/fpla.pdf>.
- [4] Lukáš Schmiedt, Úvod do fyziky plazmatu [cit. 22.4.2008]. Dostupné na <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=0>.
- [5] Prof. RNDr. Vladimír Aubrecht, CSc. Fyzika a diagnostika plazmatu [cit. 22.4.2008]. Dostupné na http://www.uvee.feec.vutbr.cz/Predmety/Private/MFPL/MFPL_S.pdf.
- [6] Mgr. Ing. Jiří Kohoutek, Měření kvality ovzduší na území města Valašské Meziříčí v roce 2007 [cit. 22.4.2008]. Dostupné na <http://64.233.183.104/search?q=cache:FsMKowsOdJAJ:www.valasskemezirici.cz/doc/24496/element/130331/download+sorb%C4%8Dn%C3%AD+trubi%C4%8Dky&hl=cs&ct=clnk&cd=7&gl=cz>.
Kohoutek, J., Ocelka, T., Bílek, J.: Měření kvality ovzduší na území města Valašské Meziříčí v roce 2007. Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, prosinec 2007
- [7] Co je to plazma? [cit. 22.4.2008]. Dostupné na <http://www.aldebaran.cz/astrofyzika/plazma/basics.html#intro>.
- [8] Lucie Šiříšřová, Karel Melzoch, Gabriela Hávová, Vývoj metod umožňujících stanovení produktů termofilních bakterií [cit. 22.4.2008]. Dostupné na <http://www.vscht.cz/kch/kestazeni/post03/30.pdf>.
- [9] Böhm S., Smrčková-Voltrová S. (1995), Strukturní analýza organických sloučenin, skriptu VŠCHT Praha, Praha
- [10] Ing. Gabriela Prokůpková (2006), Využití mikroextrakce na tuhou fázi (SPME) při analýze vzorků životního prostředí a potravin
- [11] Dana Procházková (2002), Mikroextrakce na tuhou fázi a stanovení obsahu analytů, Chemické listy
- [12] Krčma F., Slavíček P.: „Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku.“, Zpravodaj České vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky. (2005).
- [13] Martin Dragoun, Testo, s. r. o., Analýza kouřových plynů, AUTOMA (12/2004)
- [14] Petr Kloc, Využití povrchového bariérového výboje pro depozici tenkých ochranných vrstev, Bakalářská práce (2006), Masarykova Univerzita.
- [15] Lucie Poláchová, Studium rozkladu těkavých uhlovodíků v nerovnovážném plazmatu klouzavého obloukového výboje za atmosférického tlaku, Fakulta chemická, VUT Brno, 2008

7 POUŽITÉ SYMBOLY

E	energie (J)
k	Boltzmannova konstanta; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
T	termodynamická teplota (K)
c	rychlost světla ve vakuu; $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
λ	vlnová délka (nm)
ν	frekvence (ve spektrometrii se udává v cm^{-1})
ν_0	tzv. základní frekvence (ve spektrometrii se udává v cm^{-1})
h	Planckova konstanta; $h = 6,24176 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
B	rotační konstanta; $B = \hbar / 4\pi c$
J	rotační kvantové číslo
ν'	vibrační kvantové číslo horního stavu
ν''	vibrační kvantové číslo dolního stavu
ν	vlnočet hrany pásu (cm^{-1})
a.u.	relativní jednotka
Tr.	rotační teplota (K)
Tv.	vibrační teplota (K)

8 SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA 1

Tabulka popisující retenční časy, názvy identifikovaných látek a procentuální shoda pro chromatogram hexanu při nejvyšším výkonu a nastavení průtokoměrů: nosný plyn dusík 0,5 l/min, průtok vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

PŘÍLOHA 2

Tabulka popisující retenční časy, názvy identifikovaných látek a procentuální shoda pro chromatogram cyklohexanu při nejvyšším výkonu a nastavení průtokoměrů: nosný plyn dusík 0,5 l/min, průtok vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

PŘÍLOHA 3

Tabulka popisující retenční časy, názvy identifikovaných látek a procentuální shoda pro chromatogram xylenu při nejvyšším výkonu a nastavení průtokoměrů: nosný plyn dusík 0,5 l/min, průtok vzduchu 3,5 l/min (dusík 2,8 l/min + kyslík 0,7 l/min).

PŘÍLOHA 1

Seznam infikovaných látek z chromatogramu hexanu.

t (s)	identifikovaná látka	shoda (%)
3,300	1,2 - propandiamin	81,5
4,300	methoxycyklobutan	66,7
5,584	1-nitrosopyrrolidin	60,4
5,967	hexan	88,8
6,734	2-hexene	78,6
7,267	2,5-dihydro-3,4-dimethylfuran	80,0
7,634	4-methyl-1-penten	55,0
7,767	2,5-dihydro-5-methylfuran	78,9
8,167	2-pentanon	77,7
8,351	2-hexanol	72,8
8,567	dihydro-5-methylfuranon	81,5
8,734	2,5-dihydro-2,5-dimethylfuran	90,2
9,251	4-methyl-3-pentanal	90,8
9,351	2-hexen-1-ol	86,4
9,484	2-methyl-2-pentanol	76,9
9,751	4-methyl-3-pentanal	81,3
10,101	2,3-dimethyl-3-pentanol	72,5
10,551	3-methyl-1-fenyl-2-butanon	76,3
10,951	2-hexanon	90,0
11,184	3-hexanol	89,2
12,051	cis-4,6-dimethylcyklohexan-1,3-dion	76,7
12,201	4-methyl-1-pentanol	79,3
12,351	O-(2-methylpropyl)-hydroxylamin	88,0
12,484	2-hexen-1-ol	90,4
12,684	1-(2-butenyloxy)-heptan	77,3
13,001	1-hexanol	77,5
13,234	1,3-dimethylbenzen	96,4
13,451	O-(2-methylbutyl)-hydroxylamin	89,9
13,634	1,6-hexandiol	85,7
13,818	1,3-dimethylbenzen	83,2
14,018	2-methyl-2-buten-1-ol	76,7
14,351	3-methyl-2,4-pentandion	91,1
14,451	5-hydroxy-2-methyl-3-hexanon	68,3
14,684	2-methoxy-2-methyl-propan	75,1
14,801	O-pentylhydroxylamin	89,0
14,918	4,4-dimethyl-3-hexanol	69,1
15,051	dihydro-5-methyl-2(3)-furanon	96,2
15,368	2-pentanon	85,8

t (s)	identifikovaná látka	shoda (%)
15,518	3-hepten-2-on	92,2
15,368	2-pentanon	85,8
15,518	3-hepten-2-on	92,2
15,901	3-methyl-1-butanol	76,1
15,985	2-methyl-1-butanol	78,9
16,068	2,5-hexandiol	83,3
16,635	2,3-dimethyl-1-pentanol	78,2
16,785	4,4-dimethyl-2-pentanol	62,7
16,951	1,5-pentandiol	73,8
17,235	5-ethylidihydro-2(3H)-furanon	92,7
17,401	2-methyl-1,3-pentadiol	73,3
17,568	2,3-dimethyl-1-butanol	69,0
17,901	2,2-dimethyl-5-hexen-3-ol	66,3
18,068	dihydro-3,5-dimethyl-2(3H)-furanon	91,2
18,435	2-acido-2-methylpentan	96,0
19,518	2-dodecanol	71,2

PŘÍLOHA 2

Seznam infikovaných látek z chromatogramu cyklohexanu.

t (s)	identifikovaná látka	shoda (%)
2,267	cyklohexanol	98,5
3,450	1,2-propandiamin	87,7
4,084	2-methylcyklohexanon	85,3
6,967	hexan	66,3
7,167	3,3-dimethyl-1-butanol	73,2
8,701	1,4-butandiol	81,2
9,267	2-cyklohexen-1-on	95,3
10,201	O-(3-methylbutyl)-hydroxylamin	91,9
10,667	dihydro-5-methyl-2(3H)-furanon	90,6
11,168	tetradecan	81,3
11,401	cyklohexanol	85,2
11,784	2-pentanon	81,0
13,224	2-hydroxycyklohexanon	81,6
13,834	4,5-dimethyl-1,3-cyklopentandion	81,0
13,951	2-methylcyklohexanon	78,4
14,201	4-methylcyklohexanon	73,7
14,518	1,2-pentadiol	85,5
14,768	3-methylcyklohexanol	61,3
14,868	1,6-hexandiol	84,8
15,285	dihydro-4-methyl-2(3H)-furanon	85,5
15,701	1,2-cyklohexandiol	80,1
16,068	heptanal	78,9
16,151	1-heptanol	71,6
16,480	3-methyl-1,2-cyklopentadion	72,2
16,651	2-hexen-1-ol	79,9
16,735	1,5-pentadiol	91,3
16,885	1-cyklopenten-4-ol	79,4
17,201	5-methyl-1-hexanol	71,2
17,335	3-hydroxycyklohexanon	93,0
17,601	4-hydroxycyklohexanon	93,1
17,818	2-methyl-2-propenylbenzen	84,4
18,451	3-hydroxycyklohexanon	78,1
18,668	3-methyl-1-hexanol	70,0
18,851	1,6-hexandiol	79,7
18,951	hexandecan	79,0
19,151	cyklopentandiol	90,4
19,601	tetradecan	80,4

t (s)	identifikovaná látka	shoda (%)
20,602	2,4-hexandien-1-ol	74,7
20,952	4-dodecan	71,9
21,102	3-hexene-2,5-diol	70,3
21,935	1,4-diethoxycyklohexan	68,6
22,252	tetrahydro-2H-pyran-2-ol	91,3
23,235	3-butenylpentylether	83,9
23,685	7-methyl-4-octanol	74,6

PŘÍLOHA 3

Seznam infikovaných látek z chromatogramu xylenu.

t (s)	identifikovaná látka	shoda (%)
3,250	oxidy dusíku	84,3
4,317	2-hexanol	57,8
5,650	2-hexanol	73,7
7,634	2-hexen	77,1
8,351	2,3-dihydro-4-methylfuran	63,8
10,067	2,5-dihydro-1-nitroso-1H-pyrrol	62,0
10,518	2-propenyldicyklobuten	95,6
11,634	1,5-pentadiol	70,6
12,684	2-butanon	67,5
12,801	3-penten-2-on	58,5
13,001	ethylbenzen	97,0
13,218	1,3-dimethylbenzen	97,0
13,551	1,4-butandiol	75,5
13,618	2-methylcyklopentanol	95,6
13,801	1,3-dimethylbenzen	96,9
14,034	2-hexen	76,9
14,101	dihydro-2(3H)-furanon	93,0
14,234	1,4-diol-2-buten	86,7
14,718	dihydro-3-methylen-2,5-furandion	96,8
15,434	benzaldehyd	96,8
15,901	1,4-butandiol	89,9
16,151	heptanal	77,6
16,235	2,4-dimethylcyklobutanon	80,2
16,618	2,3-epoxyhexanol	76,1
16,868	3-methylfenol	69,7
17,285	dihydro-4-methyl-2(3H)-furanon	88,6
17,418	5-tetradecan-3-yn	61,8
17,601	1-fenylethanon	94,2
17,701	4-methylbenzaldehyd	97,9
17,868	2-methyl-1,3-cyklopentandion	80,1
18,001	4-methylbenzaldehyd	97,6
18,501	3-hydroxycyklohexanon	87,9
18,685	4-hydroxycyklohexanon	87,8
18,818	3,4-dimethylfenol	68,3
19,018	2,5-dihydro-1-nitroso-1H-pyrrol	72,0
19,135	1-tetradecan	78,7
19,385	1-cyklopentylethanon	78,7
19,468	1,2,4,5-tetramethylbenzen	62,7

t (s)	identifikovaná látka	shoda (%)
19,668	hexadecan	75,9
19,835	3-fenyl-2-propenal	69,1
19,951	2-methyl-1-pentanol	75,9
20,351	1-(3-butyloxiranyl)-ethanon	71,3
20,685	1,4-benzendikarboxaldehyd	93,5
21,052	1-hepten-4-ol	73,8
21,668	2-nitro-1,4-dimethylbenzen	75,1
22,252	1,1-diethoxypropan	59,3
22,385	4-(1-methylethyl)benzaldehyd	69,6
22,485	3,3-dimethylbutandiol	64,2
22,702	1,2,3,4-tetramethylbenzen	85,8